

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 6 dicembre 1908.*

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Chimica.** — *I polisolfuri di idrogeno e la crioscopia.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

Bruni e Borgo <sup>(1)</sup> hanno recentemente tentato di stabilire la formula dei polisolfuri d'idrogeno determinando il p. m. in bromomorfio di miscugli, di composizione empirica nota, di zolfo e polisolfuri, e deducendo col calcolo il p. m. e però la composizione del polisolfuro. In una lettura fatta nelle riunioni di Firenze della Società pel progresso delle Scienze, ho manifestato il dubbio che il metodo, per le sue indeterminatezze, non conducesse a risultati attendibili, perchè anche nel caso più semplice in cui si fosse trattato delle soluzioni dello zolfo in *un solo* polisolfuro d'idrogeno, il risultato dipendeva dalla costante di abbassamento nel bromoformio, e dal peso molecolare dello zolfo. Ora la costante nel bromoformio ( $K = 144$ ) non è un numero sicuro, ed il p. m. dello zolfo non ha mai dato numeri corrispondenti con precisione al  $S_8$ . Per la costante  $K = 144$  basta leggere la Memoria di Ampola e Manuelli, che la determinarono, per persuadersi che essa è la media di numeri abbastanza diversi, ed ha solo valore per le ordinarie determinazioni di peso molecolare. In quanto al p. m. dello zolfo gli studi importantis-

(<sup>1</sup>) Gazz. chim., t. XXXVIII, I, pag. 287.

simi e rigorosi che sono stati fatti, sia col metodo della densità di vapore, sia con quelli ebullioscopico e crioscopico, se hanno permesso di concludere che l'ipotesi più attendibile è quella di ammettere la molecola  $S_8$  non hanno mai dato numeri precisi.

Ed anzi dopo i lavori di Herz, di Garelli e Borsani, di Orndorff e Terrase, bisogna non dimenticare che gli studi di Orloff <sup>(1)</sup> hanno provato che tutte le varietà di zolfo (amorfo, prismatico, ottaedrico) si comportano egualmente crioscopicamente, e che in soluzione nella benzina e nella dimetilnilina portano a complessità molecolari variabilissime. Che se i dati degli autori che conducono a calcolare in soluzione la molecola dello zolfo formata da 1 a 7,4 atomi possono essere discussi, essi però provano che la molecola  $S_8$  non può considerarsi come dato crioscopico indiscutibile.

Il Bruni, nella discussione che seguì alla mia lettura ed alla quale per l'ora tarda non mi fu consentito prender parte, affermava che egli e Borgo non avevano fatto altro che applicare un metodo che era stato per la prima volta applicato da me e Peratoner <sup>(2)</sup>, e quasi contemporaneamente da Noyes e Leblanc <sup>(3)</sup> nello studio del comportamento dell'iodio nella soluzione in ioduro potassico, ed anche più recentemente da me e Oliveri <sup>(4)</sup> nello studio delle soluzioni di cloro in acido cloridrico. La risposta forse destinata a produrre una certa impressione, è tutt'altro che esatta. Nelle ricerche che egli ha rammentato si trattava di conoscere se l'iodio ed il cloro si combinavano in soluzione all'ioduro di potassio ed all'acido cloridrico, nel quale caso, aggiungendo iodio e cloro alle accennate soluzioni, sino a quando tali elementi entravano in combinazione, non doveva aversi mutazione nel numero delle molecole, e però non doveva mutare la temperatura di congelamento della soluzione primitiva. La conclusione quindi era dipendente da un solo dato, cioè dalla determinazione della temperatura di congelamento. Nel caso invece di Bruni e Borgo, oltre che dalla temperatura di congelamento, il risultato dipende dal valore della costante K e dalla complessività della molecola dello zolfo. La differenza è così evidente che ogni insistenza sarebbe oziosa.

Ma poichè il Bruni non ha creduto che le mie osservazioni fossero fondate, e poichè si tratta di argomento di una certa importanza, ho voluto sottoporre a controllo il metodo di Bruni e Borgo, studiando il comportamento in cloroformio di una soluzione di zolfo in solfuro di carbonio. Le condizioni sono qui analoghe a quelle di Bruni e Borgo, con la differenza che il polisolfuro di idrogeno, di composizione ignota, è sostituito dal  $CS_2$ , e che la quantità totale di zolfo, che nel caso di Bruni e Borgo, è divisa

<sup>(1)</sup> Giornale della Società fisico-chimica russa, 1903, pag. 642.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital. t. XXI, I, p. 110.

<sup>(3)</sup> Zeitschrift f. Phys-Chemie, 1890.

<sup>(4)</sup> Rendiconti della Società Chimica, V, 211.



in modo indeterminato, parte allo stato libero e parte allo stato di combinazione con l'idrogeno, nel caso mio si sa con precisione come è ripartita; e però si può dedurre quanto sia attendibile, o meno, il processo.

Ma prima di esporre il risultato delle mie esperienze, è bene fermarsi ancora un momento sul lavoro di Bruni e Borgo. Essi (loc. cit., pag. 188) dicono che col loro metodo è facile calcolare quale peso molecolare apparente dovrebbe aversi se in *soluzione esistessero molecole di*  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$  ed  $H_2S_7$  *o un miscuglio di queste*. Ora ciò è tutt'altro che esatto; nel caso del miscuglio il calcolo è indeterminato, ed i miscugli più varî possono dare gli stessi risultati quando il rapporto fra il numero degli atomi d'idrogeno e di solfo sia costante, e quando non muti il numero totale delle molecole. Così, passando anche alle osservazioni contenute nella tavola riassuntiva (p. 290) è chiaro che il calcolato per il miscuglio  $H_2S_6 + 4H_2S_7$ , resta lo stesso per tutti i miscugli di 5 mol. nelle quali i 34 atomi di zolfo siano distribuiti in un modo qualunque nelle cinque coppie di  $H_2$ . Nè queste osservazioni diminuiscono di valore per la dichiarazione degli autori che in base alle loro esperienze non sarebbe possibile dedurre se ad es. si abbiano molecole  $H_2S_6$  o miscele in proporzioni eguali di  $H_2S_5$  ed  $H_2S_7$ , perchè la loro conclusione principale e definitiva è questa: *le nostre esperienze conducono alla conclusione che in soluzione possono esistere, secondo la composizione del liquido da cui si parte, differenti molecole e così*  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$  ed  $H_2S_7$ . Ed è questo che, per le ragioni su esposte, a me sembra che sia tutt'altro che provato, in base ai risultati crioscopici, nei quali non è inoltre escluso che possa influire la facilità con la quale i polisolfuri d'idrogeno si scindono in solfo ed  $H_2S$ .

Queste considerazioni mostrano all'evidenza che anche quando potesse provarsi che il metodo indiretto seguito dal Bruni e Borgo, per determinare crioscopicamente il peso molecole di una sostanza mischiata con *un'altra* di peso molecolare noto, potesse ricevere delle pratiche applicazioni, resterebbe sempre provato che le conclusioni di Bruni e Borgo sono arbitrarie e non potevano dedursi dalle loro esperienze.

Ma ritornando al problema nella sua generalità, rammenterò che nel 1895 <sup>(1)</sup> Tanatar, Choina e Kozineff studiarono la depressione di alcuni corpi nel miscuglio di acqua ed alcoli e sono venuti al risultato che aggiungendo all'acqua il 10 o il 20 % di alcoli etilico e metilico, le depressioni che si ottengono con varie sostanze non mutano sensibilmente da quelle ottenute nell'acqua sola, ma ciò per i corpi organici non elettroliti <sup>(2)</sup>; mentre i sali in generale danno una depressione molto più grande che nell'acqua sola. Ciò serve a confermare quanto ho detto sulle incertezze che presenta il metodo

<sup>(1)</sup> Gli a. affermano che anche lo zucchero, come gli elettroliti, dà una depressione doppia, ma le loro esperienze non sono confermate.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. f. Phy. Chemie, t. XV, pag. 124.

di Bruni e Borgo, e serva pure a mostrare che il caso del miscuglio di solfuro di carbonio e zolfo è più adatto a favorire risultati attendibili, di quello dello zolfo e di un polisolfuro d'idrogeno.

Prima di sperimentare col miscuglio di solfuro di carbonio e zolfo, ho voluto esaminare il comportamento del solfuro di carbonio nel bromoformio. Ecco i risultati ottenuti:

I.

Bromoformio gr. 31,4024.

Sostanza	%	abbass.	peso molecolare calcolato con $K = 144$	K
0,0454	0,1444	0,28	74	147,36
0,1372	0,4368	0,82	76	142,77
0,2244	0,7241	1,33	77	139,59
0,3072	0,9782	1,86	75	144,51
0,4838	1,5404	2,82	78	139,11
0,5894	1,8768	3,25	80	131,00
0,7188	2,2889	3,89	84	129,66
0,9368	2,9832	4,99	86	124,53
1,3443	4,2803	7,01	87	124,45

II.

Bromoformio gr. 37,316.

0,5904	1,58	2,78	81	133,72
0,7151	1,93	3,34	80	131,51
0,8852	2,37	4,02	84	128,91
1,0342	2,77	4,62	86	126,75
1,1787	3,15	5,32	85	128,35
1,3236	3,54	6,02	84	129,27

Il p. m. teorico del  $CS_2$  è 76.

Questi risultati mostrano che il solfuro di carbonio nel bromoformio non ha comportamento anormale, ma che per avere risultati buoni bisogna sperimentare con soluzioni di concentrazione non superiore a 0,5 %.

Ecco ora i risultati ottenuti con miscugli di zolfo e solfuro di carbonio:

I.

Bromoformio gr. 20,3619.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,3132 +  $CS_2$  gr. 1,2578  
% 19,94 80,05

	sostanza	sostanza per 100	abbassamento	coefficiente	p. m. apparente
1.	0,2945	1,4463	2,17	1,5000	96,0
2.	0,4558	2,2385	3,29	1,4648	98,0
3.	0,8040	3,9484	5,61	1,4209	101,3



II.

Bromoformio gr. 28,3977.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,7381 + CS<sub>2</sub> gr. 3,0460

			% 19,50	80,50	
4.	0,1899	0,6686	1,22	1,823	98,9
5.	0,2884	1,0148	1,73	1,704	84,5
6.	0,4299	1,4914	2,48	1,596	90,2
7.	0,6517	2,2948	3,49	1,525	94,4
8.	0,9448	3,3974	4,93	1,451	99,2

III.

Bromoformio gr. 30,3683.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,7986 + CS<sub>2</sub> gr. 3,6289

			% 18,03	81,96	
9.	0,2602	0,837	1,33	1,589	90,6
10.	0,4261	1,403	2,18	1,553	92,7
11.	0,5975	1,967	2,94	1,484	97,0
12.	0,9365	3,082	4,51	1,463	98,4
13.	1,2994	4,278	6,17	1,442	99,8
14.	1,4191	4,643	6,59	1,419	101,4

Se in base a questi dati si calcola l'abbassamento termometrico che avrebbero dovuto dare teoricamente i miscugli sopracennati di zolfo e solfuro di carbonio, ammesso le formole CS<sub>2</sub>, S<sub>8</sub> e la costante K = 144 si hanno i seguenti numeri:

	abbiamo trovato	abbiamo calcolato	differenza
1.	2,17	2,35	— 0,18
2.	3,29	3,64	— 0,37
3.	5,61	6,42	— 0,74
4.	1,22	1,09	+ 0,13
5.	1,73	2,08	— 0,35
6.	2,48	2,40	+ 0,08
7.	3,49	3,75	— 0,26
8.	4,93	5,55	— 0,62
9.	1,33	1,38	— 0,05
10.	2,18	2,32	— 0,14
11.	2,94	3,25	— 0,31
12.	4,51	5,09	— 0,58
13.	6,17	7,06	— 0,89
14.	6,59	7,67	— 1,08

Eliminando i dati delle esperienze n. 3, n. 8, n. 12, 13 e 14, perchè essendo relativi a concentrazioni molto elevate, si allontanano troppo dalla media, e prendendo la media degli altri soltanto si trova che fra i dati sperimentali e quelli calcolati vi è una differenza del 6,8 %. Però bisogna riflettere che questo errore, nel caso ipotetico nel quale si cerca il p. m. del solfuro di carbonio, si cumula tutto sopra di esso, e perciò essendo nei miscugli sperimentati la proporzione fra  $S_8$  e  $CS_2$  di 1 a 4 all'incirca, l'errore medio sull'abbassamento termometrico si può stabilire ad 8,5 %.

Naturalmente in questo calcolo potrebbero introdursi delle correzioni, in base ai dati di fatto forniti dal solfuro di carbonio e dallo zolfo sciolti separatamente in bromoformio, qualora volesse studiarsi l'andamento del fenomeno in generale; ma allora ci allontaneremmo dalle condizioni in cui la questione è posta dal lavoro di Bruni e Borgo.

Ora osservando che nel caso di Bruni e Borgo si trattava di decidersi tra formole quali  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$ ,  $H_2S_7$ ,  $H_2S_8$  ed anche  $H_2S_9$  e che fra i pesi molecolari di due successive di queste formole vi è una differenza che varia da 16,2 % ( $H_2S_5$  e  $H_2S_6$ ) ad 11,0 ( $H_2S_8$  ed  $H_2S_9$ ) si scorge che, nelle condizioni più favorevoli, l'errore sperimentale può essere di più di mezzo atomo di zolfo per molecola di polisolfuro.

Ma senza bisogno di ulteriore discussione o di nuove esperienze, che il metodo indiretto di Bruni e Borgo, non era tale da condurre a risultati sicuri è stato provato in modo inconfutabile dalle recenti e molto belle ricerche di J. Bloch e I. Höhn<sup>(1)</sup>, i quali hanno dimostrato che il polisolfuro d'idrogeno grezzo, non è già un miscuglio di  $H_2S_5$ ,  $H_2S_6$ ,  $H_2S_7$  e forse anche  $H_2S_9$ , ma contiene invece i due solfuri  $H_2S_2$  ed  $H_2S_3$  che gli autori hanno separato allo stato di purezza, determinandone le principali costanti fisiche. E questi risultati, in antitesi (Gegensatz) a quelli di Bruni e Borgo, sono stati confermati da R. Schenck e V. Falcke<sup>(2)</sup>.

Le mie osservazioni non avevano dunque altro scopo, se non quello di far vedere che dalla crioscopia non deve pretendersi più di quanto essa possa dare; e che un indirizzo diverso non sia scevro di pericolo è confermato da due comunicazioni fatte alla nostra Accademia nel luglio e nell'ottobre ultimi.

Nella prima Pellini e Pedrina determinando le curve di fusione e di solidificazione delle miscele di selenio e di iodio, hanno conchiuso che *il selenio e l'iodio non formano nessun composto fra loro*, mentre che dal diagramma da essi ottenuto risulta soltanto provato che il composto si decompone anche prima di raggiungere la temperatura dell'eutectico.

Nella seconda l'Olivari da talune determinazioni crioscopiche del selenio in soluzione nel iodio conclude: *Non vi ha dunque alcun dubbio che il peso*

<sup>(1)</sup> Berichte, t. XLI, pag. 1961, 13 giugno 1908.

<sup>(2)</sup> Berichte, t. XLI, pag. 2600, 25 luglio 1908.



*molecolare del selenio sciolto in iodio corrisponda alla molecola  $\text{Se}_2 = 158,4$ .* Ora non soltanto il dubbio sussiste, ma può anche affermarsi che la conclusione dell'Olivari sia molto affrettata. Risulta infatti dalle ricerche di Bekmann <sup>(1)</sup> che il selenio in soluzione nel fosforo e nell'ioduro di metilene ha la molecola assai prossima ad  $\text{Se}_8$ .

Ora quando è noto che lo zolfo nei vari solventi ha, tranne che in soluzioni diluitissime, la molecola egualmente complessa  $\text{S}_8$ , e che perchè essa si dissocia in molecole  $\text{S}_2$  è necessario portarne il vapore ad altissima temperatura, non è presumibile che ciò faccia il selenio alla temperatura di  $113^\circ$ , tanto inferiore a quella del suo punto di fusione. Una simile ipotesi per essere creduta deve essere altrimenti provata. Se non fosse per le esperienze di Pellini e Pedrina, i risultati dell'Olivari troverebbero facile spiegazione ammettendo la formazione del composto  $\text{Se}_2\text{I}_2$ .

**Matematica.** — *La massima deviazione accidentale e le osservazioni del tenente Mazzuoli sui risultati dei tiri.* Nota del Corrispondente P. PIZZETTI.

1. Il compianto tenente di vascello Alberto Mazzuoli, rimasto vittima, il dì 24 ottobre u. s., dello scoppio accidentale di una granata al Balipedio di Viareggio, mi aveva, nello scorso aprile, comunicati i risultati di numerose ricerche statistiche da lui eseguite sulle deviazioni accidentali nei tiri al cannone <sup>(2)</sup>.

L'argomento di tali statistiche è il seguente: Sia  $X_n$  la deviazione massima (in una determinata direzione e in un dato piano verticale) di un tiro, rispetto alla media, in una serie di  $n$  tiri, e sia  $R_n$  il rapporto fra  $X_n$  e la così detta *deviazione probabile* (la cui definizione corrisponde a quella dell'errore probabile di Gauss). Il Mazzuoli osservava come dalle sue ricerche numeriche risultasse che questo  $R_n$  può considerarsi come una *quantità statistica fissa per ogni dato valore di  $n$* . Inutile dire che colla locuzione *quantità statistica fissa* non s'intende significare che quel rapporto abbia ugual valore nelle differenti serie; vogliamo dire che, facendo la media dei valori di  $R_n$  per un certo numero  $m$  di serie, ciascuna composta di  $n$  tiri, si arriva ben presto a un numero fisso, al quale i risultati di quante si vogliano nuove serie analoghe non portano modificazione sensibile. Ma di

<sup>(1)</sup> Zeits. f. Phy. Chemie, t. XXII, p. 614, e t. XLYI, p. 853.

<sup>(2)</sup> Rendo grazie al Ministero della Marina che mi ha gentilmente concesso di esaminare i registri originali delle statistiche del Mazzuoli, e ai sigg. tenenti di vascello Bettioli e Bertagna, il primo comandante attuale del Balipedio, il secondo collaboratore del Mazzuoli nelle ricerche di cui qui si tratta, i quali, con somma cortesia, mi hanno fornito le spiegazioni di cui abbisognavo.

più questo rapporto  $R_n$  si manifesta, secondo le osservazioni del Mazzuoli, *variabile in modo molto regolare col variare del numero  $n$  dei tiri componenti la serie.*

Di un tale fenomeno regolare il Mazzuoli desiderava che io gli dessi una rappresentazione analitica, in base alla ordinaria teoria degli errori accidentali, che, come di solito, si ritiene potersi applicare ai risultati dei tiri. Di questa rappresentazione analitica è oggetto le seguente Nota, nella quale, com'è naturale, il problema trattato è *la ricerca del valor medio del rapporto fra il massimo errore e l'errore probabile in una serie di  $n$  osservazioni.* Ma con questo scritto, non tanto m'interessa il presentare una nuova formola, quanto offrire un esempio, che ritengo veramente notevole, di verifica sperimentale della legge di probabilità degli errori, e con questo rendere un, per quanto lieve, tributo d'onore alla memoria del compianto ufficiale. Il quale, benchè giovane assai, aveva già resi eminenti servigi alla R. Marina, sia come insegnante nell'Accademia Navale, sia come direttore del Balipedio di Viareggio, sia nella Navigazione e nelle delicate funzioni amministrative. Aggiungerò che lo stesso tenente Mazzuoli aveva, nella Rivista Marittima del gennaio del corrente anno, data una interpretazione approssimata di altri risultati statistici, analoghi a quelli di cui qui si tratta, ma dedotti con principio un poco differente.

2. Sia  $x$  l'errore massimo (in valore assoluto) in una serie di  $n$  osservazioni di egual precisione, sia  $P_x dx$  la probabilità che esso sia compreso fra  $x$  e  $x + dx$ . Rappresenterà

$$(1) \quad X_n = \int_0^{\infty} x P_x dx$$

il valore medio di  $x$ , ossia la media aritmetica dei valori che  $x$  assumerebbe in infinite serie, ciascuna di  $n$  osservazioni. Se  $q$  è l'errore probabile, il rapporto  $X_n:q$  è il valore teorico del numero  $R_n$  dianzi considerato. Ora è facile vedere che, assunta la solita legge esponenziale per gli errori accidentali, e detta  $h$  la misura di precisione, la  $P_x$  è proporzionale a

$$e^{-h^2 x^2} \left\{ \int_0^{\infty} e^{-h^2 t^2} dt \right\}^{n-1},$$

poichè, se  $x$  è l'errore massimo in una serie di  $n$  osservazioni, ve ne saranno  $n - 1$  inferiori ad  $x$ .

Posto

$$hx = z,$$

potremo dunque scrivere

$$(2) \quad P_x = H e^{-z^2} \varphi^{n-1} \quad \left( \varphi = \int_0^z e^{-t^2} dt \right)$$



dove  $H$  è indipendente da  $z$  ed è determinata dalla condizione

$$\int_0^\infty P_x dx = 1.$$

Con queste posizioni la (1) dà

$$(3) \quad X_n = \frac{1}{h} \frac{\int_0^\infty z e^{-z^2} \cdot \varphi^{n-1} \cdot dz}{\int_0^\infty e^{-z^2} \cdot \varphi^{n-1} \cdot dz}.$$

Per avere  $R_n$  basterà poi dividere questo risultato per  $\varphi$  ed osservare che

$$\varphi h = 0,4769 \dots$$

3. La integrazione indicata nel numeratore della formola (3) non ho saputo ottenere in termini finiti se non pel caso  $n = 3$ . Il risultato esatto, per questo caso, è dato nel paragrafo ultimo della presente Nota.

Per un qualunque valore di  $n$ , ho ricorso al metodo tenuto da Laplace in casi simili, dello sviluppare in serie di Taylor il logaritmo della funzione integranda, assumendo come valore iniziale quello che rende *massima* la probabilità.

Osservando che

$$\frac{d\varphi}{dz} = e^{-z^2},$$

dalla (2) deduciamo

$$\frac{d}{dz} \log P_x = -2z + \frac{n-1}{\varphi} e^{-z^2}.$$

Il valore  $\delta$  di  $z$  che rende massima la  $P_x$  è dunque fornito dall'equazione

$$(4) \quad 2\delta \cdot e^{\delta^2} \cdot \varphi(\delta) = n - 1.$$

Si hanno, com'è noto, delle tabelle numeriche pel calcolo dell'espressione

$$\Theta(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$

Introducendo questa nella (4), l'equazione diventa

$$(4') \quad \delta e^{\delta^2} \Theta(\delta) = \frac{n-1}{\sqrt{\pi}},$$

dalla quale non è difficile ricavare, coll'interpolazione, il valore di  $\delta$  cor-

rispondente a un dato valore di  $n$ . Per comodità degli eventuali riscontri, do qui i valori del prodotto

$$D = \delta \cdot e^{\delta^2} \cdot \Theta(\delta)$$

per differenti valori di  $\delta$

$\delta$	D	$\delta$	D	$\delta$	D
0	0	1,05	2,7273	1,36	8,1752
0,5	0,3341	1,10	3,2469	1,37	8,4789
0,6	0,5193	1,15	3,8674	1,38	8,7947
0,7	0,7745	1,20	4,6105	1,39	9,1230
0,8	1,1259	1,25	5,5036	1,40	9,4648
0,9	1,6122	1,30	6,5804	1,41	9,8202
1,0	2,2907	1,35	7,8830	1,42	10,1902

Pongasi ora

$$z = \delta + u \quad \text{vale a dire} \quad x = \frac{\delta + u}{h}$$

e si sviluppi in serie  $\log P_x$  per le potenze intere positive di  $u$ . Si otterrà, con calcoli che non presentano alcuna difficoltà, e nei quali naturalmente bisogna tener conto che  $\delta$  soddisfa alla (4),

$$P_x = P_0 e^{-Am^2 + Bm^3 + \dots} = P_0(1 + Bu^3 + \dots) e^{-Au^2}$$

dove  $P_0$  è il valore di  $P_x$  corrispondente a  $z = \delta$ , e dove

$$A = 1 + \frac{n}{n-1} 2\delta^2$$

$$B = \frac{2\delta}{3} \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)^2} 2\delta^2 - 1 \right\}.$$

Sostituendo questa espressione di  $P_x$  nella (1), gli integrali dovrebbero essere estesi da  $-\delta$  a  $+\infty$ . Ma seguendo anche in ciò l'esempio dato da Laplace per simili casi, osserveremo che le funzioni integrande assumono valori estremamente piccoli per valori di  $u$  alquanto differenti da zero, e però senza errore sensibile estenderemo le integrazioni da  $-\infty$  a  $+\infty$ . Avremo così

$$(6) \quad X_n = \frac{P_0}{h^2} \int_{-\infty}^{\infty} (\delta + u) (1 + Bu^3) e^{-Au^2} du$$

dove  $P_0$  è determinata dalla condizione

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} P_x du = 1$$



ossia

$$\frac{P_0}{h} \int_{-\infty}^{\infty} (1 + Bu^3) e^{-\Lambda u^2} du = 1$$

donde

$$P_0 = h \sqrt{\frac{A}{\pi}}.$$

Si ha poi

$$\int_{-\infty}^{\infty} u e^{-\Lambda u^2} du = 0 \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} u^4 e^{-\Lambda u^2} du = \frac{3\sqrt{\pi}}{4\Lambda^{5/2}}.$$

Con queste avvertenze si ha senza difficoltà dalla (6)

$$X_n = \frac{\delta}{h} + \frac{3B}{4\Lambda^2 h}.$$

Introducendo le espressioni sopra indicate per A e B, dividendo per  $q$  ed osservando che  $qh = 0,4769$  abbiamo finalmente il rapporto cercato

$$(7) \quad R_n = \frac{\delta}{0,4769} \left\{ 1 + \frac{\frac{n(n+1)}{(n-1)^2} 2\delta^2 - 1}{2 \left( 1 + \frac{n}{n-1} 2\delta^2 \right)^2} \right\}.$$

Il valore di  $\delta$ , lo ricordiamo, deve dedursi della formula (4).

4. Ecco i valori di  $R_n$  trovati per mezzo delle formule (4') e (7) per vari valori di  $n$ . Sono scritti di fronte i valori medi dello stesso  $R_n$  quali risultano dalle statistiche del tenente Mazzuoli, e, in un'ultima colonna, i numeri di serie dalle quali quei valori medi furono dedotti:

$n$	$R_n$ teorico	$R_n$ osservato	Numero delle serie
3	1,95	1,78	116
4	2,17	2,12	65
5	2,31	2,24	116
6	2,46	2,44	99
8	2,64	2,57	54
9	2,72	2,72	97
10	2,79	2,75	68
12	2,90	2,92	70
16	3,08	3,02	44
18	3,15	3,18	42

La concordanza è assai buona: tendono generalmente ad essere alquanto maggiori i valori teorici; nè deve ciò far meraviglia poichè il nostro calcolo si riferisce ai *veri* errori, mentre l'osservazione riguarda gli *scostamenti dalla media*.

5. Nel caso di  $n=3$ , la formula (3) può calcolarsi esattamente. Si ha infatti, colla integrazione per parti, osservando che  $\frac{d\varphi}{dz} = e^{-z^2}$ ,

$$(8) \quad \int_0^\infty z e^{-z^2} \cdot \varphi^2 \cdot dz = \int_0^\infty e^{-2z^2} \cdot \varphi \cdot dz.$$

E col solito sviluppo in serie esponenziale

$$\varphi = \int_0^z e^{-t^2} dt = \sum_0^\infty (-1)^r \frac{z^{2r+1}}{r! (2r+1)}.$$

Sostituendo in (8) ed osservando che

$$\int_0^\infty e^{-2z^2} \cdot z^{2r+1} \cdot dz = \frac{r!}{2^{r+2}}$$

si ha

$$\begin{aligned} \int_0^\infty z e^{-z^2} \cdot \varphi^2 dz &= \sum_0^\infty \frac{(-1)^r}{(2r+1) 2^{r+2}} = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \frac{1}{3 \cdot 2} + \frac{1}{5 \cdot 2^2} - \frac{1}{7 \cdot 2^3} + \right\} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{arc tang} \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Si ha poi evidentemente

$$\int e^{-z^2} \cdot \varphi^2 \cdot dz = \frac{\varphi^3}{3}.$$

Quindi poichè  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi(\infty) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

$$\int_0^\infty e^{z^2} \varphi^2 dz = \frac{1}{24} \pi^{3/2}.$$

Il valor medio di  $X_n$  dato dalla (2) è dunque nel caso  $n=3$ ,

$$X_3 = \frac{12}{h\pi\sqrt{2\pi}} \operatorname{arc tang} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{0,9380}{h}.$$

Quindi

$$R_3 = \frac{X_3}{e} = 1,96$$

valore pochissimo differente da quello (1,95) trovato col calcolo approssimato per mezzo della (7). La quale formula (7) dà poi tanto maggiore approssimazione, quanto più grande è  $n$ .



Zoologia. — *Intorno ad un nuovo Flebotomo*. Nota del Socio B. GRASSI.

Zoologia. — *Sulla classificazione delle Fillossere*. Nota del Socio B. GRASSI e di A. FOÀ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Il più generale metodo di rappresentazione che serve di base alla Geometria descrittiva ordinaria*. Nota del prof. A. DEL RE, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Il modo più generale di fare della Geometria descrittiva comune, consiste nel rappresentare lo spazio punteggiato sulle coppie di punti di un piano allineate con un fisso, in guisa che i piani vengano rappresentati da omologie; ovvero, ciò che vale la stessa cosa, nel rappresentare lo spazio di piani per mezzo delle omologie dotate di un centro fisso, in guisa che il punto d' intersezione di tre piani venga rappresentato dalla coppia comune alle tre omologie rappresentatrici di quei piani. Siffatte rappresentazioni sono possibili, poichè il gruppo delle omologie di un piano dotate di un centro fisso, quando vi si considerino pure le degeneri, costituisce una varietà entro la quale sono verificate proposizioni analoghe a quelle (postulati) sulle quali riposa la così detta linearità dello spazio punteggiato, e dello spazio dei piani. Si può a tale riguardo confrontare la mia Memoria: *Intorno ai metodi di rappresentazione della Geometria descrittiva*, pubblicata negli Atti dell'Accademia Pontaniana per gli anni 1904, M<sup>a</sup>. n. 10, 1905 M<sup>a</sup>. n. 5, 1906 M<sup>a</sup>. n. 6. In questa Memoria io ho mostrato altresì come tutti gli usuali metodi di rappresentazione di cui si occupa la Geometria descrittiva suddetta possono essere derivati dall'unico metodo per immagini stereoscopiche (M<sup>a</sup>. cit. del 1906), del quale si presentano puramente e semplicemente come casi particolarizzati (« metodo di Cousinery, metodo dei piani quotati »), o come casi particolarizzati ai quali faccia seguito l'intervento di ulteriori operazioni per proiezioni (« metodo di Monge, metodo delle proiezioni assonometriche »). Ora, io mi propongo in questo scritto di mostrare che, *a meno di una trasformazione omografica, il modo più generale di rappresentazione di cui innanzi si parla, è un metodo per immagini stereoscopiche.*

Tanto la via analitica che la sintetica conducono rapidamente allo scopo. Preferisco seguire la via analitica e usare coordinate proiettive generali, perchè queste conferiscono alla trattazione un'andatura più uniforme e più sbrigativa.

1. Assumiamo come piano di rappresentazione (quadro) il piano  $\sigma$  dei tre punti

$$X(\xi_1, \dots, \xi_4) \quad , \quad Y(\eta_1, \dots, \eta_4) \quad , \quad Z(\zeta_1, \dots, \zeta_4) ,$$

sicchè un punto qualunque di questo piano venga rappresentato da un'equazione della forma

$$(1) \quad \lambda_1 u_\xi + \lambda_2 u_\eta + \lambda_3 u_\zeta = 0 ,$$

ove  $u_\chi = \sum_1^4 u_i \chi_i$ ,  $\chi \equiv \xi, \eta, \zeta$ , ed  $u_1, \dots, u_4$  sono le coordinate omogenee di un piano.

Un'omologia qualunque in  $\sigma$  potrà allora essere rappresentata con equazioni della forma

$$(2) \quad \begin{cases} \tau \lambda'_1 = (u_0 + u_\xi) \lambda_1 + u_\eta \cdot \lambda_2 + u_\zeta \cdot \lambda_3 \\ \tau \lambda'_2 = u_\xi \cdot \lambda_1 + (u_0 + u_\eta) \lambda_2 + u_\zeta \cdot \lambda_3 \\ \tau \lambda'_3 = u_\zeta \cdot \lambda_1 + u_\eta \cdot \lambda_2 + (u_0 + u_\zeta) \lambda_3 \end{cases}$$

dove, come sopra, è  $u_0 = \sum_1^4 u_i \theta_i$ , ed è, inoltre,  $(\xi \eta \zeta \theta) \neq 0$ ; perchè: 1°) le

(2), per

$$(3) \quad u_\xi \cdot \lambda_1 + u_\eta \cdot \lambda_2 + u_\zeta \cdot \lambda_3 = 0$$

danno  $\tau \lambda'_i = u_0 \cdot \lambda_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) sicchè la (3) è, nel piano  $\sigma$ , l'equazione di una retta di punti uniti per l'omografia  $\Omega$  dalle (2): l'asse di  $\Omega$ ;

2°) per  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 \dots (4)$ , le stesse (2) danno

$$(5) \quad \tau \lambda'_i = (u_\xi + u_\eta + u_\zeta + u_0) \lambda_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

sicchè il punto (4), cioè il punto di coordinate

$$v_i = \xi_i + \eta_i + \zeta_i \quad (i = 1, \dots, 4)$$

è, per la  $\Omega$ , un punto unito generalmente fuori della (3): il centro di  $\Omega$ . L'essere sulla (3) un tal punto implica, per le (4), che le  $u$  siano scelte in guisa da aversi, circostanza importante,

$$(6) \quad u_\xi + u_\eta + u_\zeta = 0 ,$$

equazione del punto (4).



2. Il determinante delle (2) è

$$(7) \quad \mathcal{A} = \begin{vmatrix} u_{\xi} + u_0 & u_{\eta} & u_{\zeta} \\ u_{\xi} & u_{\eta} + u_0 & u_{\zeta} \\ u_{\xi} & u_{\eta} & u_{\zeta} + u_0 \end{vmatrix} = u_0^2 (u_{\xi} + u_{\eta} + u_{\zeta} + u_0),$$

e l'equazione caratteristica per gli elementi uniti è, invece,

$$\mathcal{A}(\sigma) = \begin{vmatrix} u_{\xi} + u_0 - \sigma & u_{\eta} & u_{\zeta} \\ u_{\xi} & u_{\eta} + u_0 - \sigma & u_{\zeta} \\ u_{\xi} & u_{\eta} & u_{\zeta} + u_0 - \sigma \end{vmatrix} = (u_0 - \sigma)^2 (u_{\xi} + u_{\eta} + u_{\zeta} + u_0 - \sigma) = 0.$$

Da ciò si vede di nuovo, dopo aver constatato che  $\sigma = u_0$  annulla i minori del 2° ordine di  $\mathcal{A}(\sigma)$ , che le (2) rappresentano un'omologia.

3. Le omologie  $\mathcal{Q}$  dipendono linearmente dai parametri  $u_{\xi}, u_{\eta}, u_{\zeta}, u_0$ , e sono tutte le omologie del piano  $\sigma \equiv XYZ$  che hanno in comune il centro nel punto (6).

Alla omologia  $\mathcal{Q}$  data dai parametri  $u_{\xi}, u_{\eta}, u_{\zeta}, u_0$ , facciamo corrispondere il piano  $u'_1, u'_2, u'_3, u'_4$  dato dalle formole:

$$(8) \quad \sigma' u'_1 = u_1, \sigma' u'_2 = u_1, \sigma' u'_3 = u_3, \sigma' u'_4 = u_4;$$

avremo una omografia nella quale il piano corrispondente di una data omologia contiene l'asse di questa; poichè, come si deduce da (3), le coordinate di un punto di tal asse sono, per  $i = 1, \dots, 4$ :

$$s_i = \lambda_1 \xi_i + \lambda_2 \eta_i + \lambda_3 \zeta_i,$$

e si ha: 
$$u'_s = \lambda_1 u_{\xi} + \lambda_2 u_{\eta} + \lambda_3 u_{\zeta} = 0.$$

4. In grazia di (7) le omologie degeneri del gruppo si hanno allorchè

$$u_0 = 0 \quad , \quad 0 \quad u_{\xi} + u_{\eta} + u_{\zeta} + u_0 = 0;$$

i piani corrispondenti formano due stelle coi centri nei punti di coordinate

$$\theta_i \text{ e } \xi_i + \eta_i + \zeta_i + \theta_i = v_i + \theta_i \quad (i = 1, \dots, 4),$$

cioè in due punti T, V allineati col centro U, comune alle omologie del gruppo. I piani comuni alle due stelle rappresentano le omologie doppiamente degenerare del gruppo stesso, cioè le omologie in cui ogni punto dell'asse (il quale ora passa per U) forma coppia con un punto qualunque dell'asse stesso, in cui ogni punto del piano forma coppia con U, ed in cui U forma coppia con un punto qualunque del piano.

5. Le formule della omologia inversa di una data sono:

$$\tau \lambda_1 = \begin{vmatrix} \lambda'_1 & u_\eta & u_\zeta \\ \lambda'_2 & u_\theta + u_\eta & u_\zeta \\ \lambda'_3 & u_\eta & u_\theta + u_\eta \end{vmatrix} \equiv (u_\theta + u_\eta + u_\zeta) \lambda'_1 - u_\eta \lambda'_2 - u_\zeta \cdot \lambda'_3$$

$$\begin{aligned} \tau \lambda'_2 &\equiv -u_\zeta \lambda'_1 + (u_\theta + u_\zeta + u_\eta) \lambda'_2 - u_\zeta \cdot \lambda'_3 \\ \tau \lambda'_3 &\equiv -u_\zeta \lambda'_1 - u_\eta \lambda'_2 + (u_\theta + u_\zeta + u_\eta) \cdot \lambda'_3. \end{aligned}$$

Per la coincidenza con le date occorre che si abbia

$$\begin{aligned} u_\theta + u_\zeta &= -(u_\eta + u_\zeta + u_\theta) \\ u_\theta + u_\eta &= -(u_\zeta + u_\zeta + u_\theta) \\ u_\theta + u_\zeta &= -(u_\zeta + u_\eta + u_\theta); \end{aligned}$$

ovvero:

$$u_\zeta + u_\eta + u_\zeta + 2u_\theta = 0.$$

I piani corrispondenti formano una stella col centro nel punto W, allineato coi punti

$$U \equiv u_\zeta + u_\eta + u_\zeta = 0 \quad , \quad T \equiv u_\zeta + u_\eta + u_\zeta + u_\theta = 0 \quad , \quad V \equiv u_\theta = 0$$

e separante, insieme ad U, armonicamente T e V, come si vede chiarissimamente dall'essere (simbolicamente)

$$U \equiv T - V \quad , \quad W \equiv T + V.$$

Ciò concorda con quanto venne detto alla citata M<sup>a</sup>. del 1904 sulla rappresentazione delle omologie armoniche del gruppo.

6. Le omologie corrispondenti ai piani della stella (T), cioè ai piani pei quali è  $u_\theta = 0$ , degenerano in guisa che mentre in ognuna U corrisponde ad un punto qualunque, ad un punto situato sull'asse corrisponde un punto qualunque del raggio che lo proietta da U. Le omologie corrispondenti ai piani della stella (V), cioè ai piani pei quali  $u_\zeta + u_\eta + u_\zeta + u_\theta = 0$ , degenerano, invece, in guisa che in ognuna U ha per corrispondente un punto qualunque, ed un punto dell'asse è il corrispondente di un punto qualunque del raggio che lo proietta da U.

Combinando questi due fatti con quanto venne già rilevato in fine del n° 4, e che, del resto, è conseguenza dei fatti stessi riuniti insieme, si ha che, preso ad arbitrio un punto A nello spazio, e tracciati per A i piani  $ATV \equiv \alpha$ ,  $ATB \equiv \beta$ ,  $AVB \equiv \gamma$ , dove B è un punto qualunque fuori di  $\alpha$ , se si pone

$$\begin{aligned} \sigma(\alpha, \beta, \gamma) &\equiv a, b', c'' \\ a(b', c'') &\equiv A', A'', \end{aligned}$$

sarà  $(A', A'')$  la coppia comune alle tre omologie rappresentatrici dei piani



$\alpha, \beta, \gamma$ ; epperò, per le (8), la coppia comune alle omologie rappresentatrici dei piani della stella (A): cioè la coppia rappresentatrice (vedi le parole di pref.) di A. Ma è, evidentemente,  $A' \equiv \sigma\alpha\beta$ ,  $A'' \equiv \sigma\alpha\gamma$ ; dunque, per essere  $A \equiv \alpha\beta\gamma$ , sarà pure  $TA \cdot \sigma \equiv A'$ ,  $VA \cdot \sigma \equiv A''$ . Vale a dire, *nel metodo di rappresentazione istituito dalle (8), un punto qualunque dello spazio viene rappresentato dalle sue proiezioni, sul piano  $\sigma$ , fatte rispettivamente dai punti T ed V; o in altri termini, il metodo in esame è un metodo per immagini stereoscopiche con i centri in T, V, e col quadro in  $\sigma$ .*

Così, osservando che per costituire una relazione di omografia generale fra le omologie del gruppo che consideriamo ed i piani dello spazio occorre al posto delle (8) porre le

$$u'_\alpha \equiv u_\xi, \quad u'_\beta \equiv u_\eta, \quad u'_\gamma \equiv u_\zeta, \quad u'_\delta \equiv u_\theta,$$

dove  $u'_x \equiv \sum_i x_i u'_i$  ( $x \equiv \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) e  $(\alpha\beta\gamma\delta) \neq 0$ , si conclude immediatamente la verità dell'affermazione che forma l'oggetto principale di questo scritto.

**Meccanica.** — *Sul moto di un corpo pesante intorno a un punto fisso.* Nota del prof. R. MARCOLONGO, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica* <sup>(1)</sup>. Nota del dottor G. ACCOLLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

# I.

Nell'eseguire le ricerche che sono oggetto della presente Nota, ho preso le mosse dalle esperienze i cui risultati in parte riferii in una mia pubblicazione <sup>(2)</sup>, che riuscì incompleta perchè nel corso del mio lavoro, ad esperienze quasi ultimate, venne a mia conoscenza una Nota, allora recentissima, di Maurin <sup>(3)</sup>, il quale, quantunque con disposizioni sperimentali ben diverse

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Catania.

<sup>(2)</sup> Boll. Acc. Gioenia, fasc. LXXXVIII (1906), e Riv. Scient. Ind., anno XXXVIII, pag. 33.

<sup>(3)</sup> Compt. rend., (1905), t. CXLI, pag. 1223.

dalle mie, s'era pure occupato dell'azione del magnetismo sulla polverizzazione catodica. Epperò sospesi il proseguimento delle ricerche intraprese, tanto più che gli insufficienti mezzi dei quali allora disponevo mi rendevano le esperienze molto laboriose.

## II.

Nei tubi a gas rarefatti lungamente usati, ordinariamente la regione che sta di fronte al catodo si trova più o meno offuscata da un deposito metallico proveniente dalla disgregazione del metallo costituente l'elettrodo negativo operata dalla scarica; tutti i metalli subiscono la polverizzazione catodica e l'alluminio che ne sembra esente, a lungo andare viene anche esso corrosivo. E questo fenomeno, oggi di modesta importanza, era, in tempi relativamente non lontani, la base di una opinione (seguita da molti quando ancora le classiche esperienze di Lenard, di Perrin e di J. J. Thomson non avevano condotto alla moderna concezione dei raggi catodici) secondo la quale questi raggi non sarebbero altro che particelle staccate dal catodo e proiettate con grande velocità normalmente alla sua superficie.

La tecnica per ottenere su lastre di vetro delle lamine metalliche sottilissime per disgregazione catodica sino a pochi anni fa era incerta e confusa; fu Houllevigue <sup>(1)</sup> per il primo a definirla e a proporre, per qualche analogia con i depositi galvanoplastici, il nome di ionoplastica ai procedimenti mediante cui tali lamine si ottengono agevolmente.

Riferisco succintamente la descrizione della disposizione sperimentale usata, rimandando per maggiori dettagli alla mia Nota già citata.

Il recipiente ionoplastico è una campana, alta cm. 8,6 e avente cm. 8,8 di diametro, ottenuta tagliando nel mezzo una bottiglia di vetro; l'orlo inferiore spianato con sabbia fine è masticiato su una piattaforma di zinco a perfetta tenuta. Il catodo è un disco metallico del diametro di cm. 6,0, sostenuto da un tubo di ottone passante attraverso un tappo di sughero incassato e ben masticiato nel collo della campana. Superiormente il catodo è protetto da un disco di mica e il tubo d'ottone da un tubetto di vetro per impedire l'offuscamento della parte superiore della campana.

La piattaforma di zinco che fa da anodo è messa in ogni esperienza in comunicazione col suolo; su di essa si pone la lastrina di vetro da metallizzare e nella sua parte centrale trovasi un cilindretto di ferro dolce, del diametro di circa 7 mm., la cui base superiore coincide con il piano dell'anodo e la cui faccia inferiore concava si adatta perfettamente sulla espansione polare emisferica di una delle bobine di una elettrocalamita di Faraday, in maniera da divenirne un prolungamento.

La distanza tra i due elettrodi è di cm. 2,5.

(<sup>1</sup>) Journ. de Phys. (1905), t. IV, pag. 396.



Il vuoto nel recipiente ionoplastico vien fatto per mezzo d'una pompa Gaede, azionata da un motore elettrico e aiutata all'inizio d'ogni esperienza da una macchina pneumatica Bianchi; la pressione viene misurata mercè un provino di Mac Leod, e il suo valore si è aggirato, nelle diverse esperienze, intorno ai 0,02 mm. di mercurio.

Le scariche sono fornite da un rocchetto d'induzione da 15 cm. di scintilla e munito di un buon interruttore a martello. Il polo negativo del secondario (si utilizzano le scariche di apertura) comunica col disco del recipiente ionoplastico, il positivo col suolo.

L'ambiente è poi tenuto secco per mezzo di anidride fosforica pura che si pone nel serbatoio apposito della pompa di Gaede.

### III.

Appena il vuoto ha raggiunto il valore su indicato, s'incomincia a far passare la scarica nel recipiente ionoplastico; in sulle prime i gas che si sprigionano dagli elettrodi sono in tale quantità da far subire un piccolo aumento alla pressione: ma la pompa si tiene continuamente in azione, di modo che i gas vengono mano mano espulsi. Lo sprigionamento va gradatamente indebolendosi sino al punto che, regolando debitamente la velocità di rotazione del tamburo della pompa, la pressione si mantiene quasi costante e intorno a 0,02 mm. In certi casi, quando gli stessi elettrodi sono usati a lungo e quindi si sono spogliati, o quasi, dei gas aderenti alla loro superficie, la pompa, anche funzionando a moderata velocità, si è mostrata troppo rapida e l'ho dovuta fermare allo scopo di far riprendere alla pressione il valore suddetto, al quale corrisponde il maggior rendimento. Ad una pressione minore di 0,01 mm., la scarica incontra una certa resistenza nel suo passaggio, ad una pressione maggiore di 0,03 mm., il recipiente ionoplastico diventa dolce e la disgregazione del catodo si verifica con grande lentezza.

A seconda della natura del metallo costituente l'elettrodo negativo, la metallizzazione della lastrina di vetro si forma entro un tempo più o meno lungo; in capo a 30 minuti circa la superficie di essa comincia, guardata obliquamente, a mostrare una specie di splendore con tono metallico; giunte le cose a questo punto, l'esperienza procede piuttosto rapidamente e dopo un 20 minuti il deposito è bello e formato.

Prima di aprire la campana per prendere la lamina ottenuta, è bene aspettare una mezz'ora per fare raffreddare l'apparecchio. Durante questo tempo ho spesso esaminato quale sia l'andamento della pressione, giacchè i gas, anche dopo soppressa la scarica, cessano di sprigionarsi dagli elettrodi dopo un tempo piuttosto lungo. Ciò si vede dai numeri appresso riportati:

tempo in minuti	0	10	20	30	40	50	60	70
press. in mm.	0,017	0,043	0,070	0,096	0,118	0,138	0,154	0,168

(il tempo 0 corrisponde all'istante in cui si sospende la scarica).

In tali condizioni il deposito metallico è uniforme, ciò che è accertabile ponendo su un foglio di carta bianca e liscia la lastrina di vetro. Questa è di forma quadrata, col lato lungo cm. 4,5 e questa dimensione risponde al requisito (la lastrina dev'essere minore del catodo) per avere dei depositi di spessore nettamente costante.

Affinchè il deposito non venga distrutto quasi integralmente, non appena si forma è indispensabile porre la lastrina da metallizzare non molto vicina al catodo, in ogni caso al di là dello spazio oscuro di Hittorf, perchè in questa regione, essendo la caduta di potenziale abbastanza brusca, si stabiliscono tra i diversi punti della lastra delle differenze di potenziale che danno luogo a delle scintilline superficiali, le quali conducono alla quasi completa distruzione della lamina ionoplastica. Una causa d'insuccesso spesso occorsami, e per la quale si verifica pure l'inconveniente accennato per ragioni del tutto identiche, consiste nel situare la lastra di vetro sull'anodo in modo da scostarsi abbastanza dalle condizioni di parallelismo con la superficie del catodo, richieste per ottenere dei depositi omogenei ed esenti delle più piccole tracce di discontinuità.

#### IV.

I metalli dei quali ho studiato il comportamento sono il bismuto, il rame e il nickel, il primo e il terzo forniti da Kahlbaum. Una serie di esperienze le ho eseguite senza campo magnetico, altre tre serie col campo non uniforme dovuto all'unico polo messo in contatto coll'anodo e creato eccitando la bobina dell'ettromagnete di Faraday con correnti di 3, 6 e 9 ampères rispettivamente. La intensità media di questi campi misurata con la spirale di bismuto, in immediata vicinanza della superficie dell'anodo e del catodo, è mostrata dalle cifre seguenti:

corrente eccitatrice ampères . . . . .	3	6	9
intensità del campo sull'anodo unità . . . . .	300	725	1275
"              "      sul catodo " . . . . .	43	95	129

Come si vede, i campi con i quali ho sperimentato non sono molto intensi, nè ho potuto spingere il valore della corrente eccitatrice al di là di 9 ampères, perchè il suo effetto termico, in un tempo che va da 40 a 60 minuti, sarebbe eccessivo. La distribuzione del campo è simmetrica rispetto all'asse della campana, asse che passa pel centro della lastrina e pel centro del catodo e coincide sensibilmente con quello della bobina.

Per ogni valore del campo e per ciascun metallo ho fatto sempre delle esperienze multiple, di modo che i risultati che adesso riporto rappresentano il comportamento effettivo delle polverizzazioni catodiche dei tre metalli suddetti, fuori e nel campo magnetico, nelle condizioni sperimentali da me adottate.



DEPOSITI DI BISMUTO. — *Lastrina 1.* Deposito ottenuto senza campo magnetico, spessore uniforme, colore giallo-bruniccio per trasparenza.

*Lastrina 2.* Deposito ottenuto con campo creato con corrente eccitatrice di 3 ampères; nella regione centrale il deposito è abbondante, ha forma circolare, con diametro di mm. 37 e sfuma rapidamente verso la regione periferica, dove la lamina ionoplastica è di spessore sensibilmente uniforme.

*Lastrina 3.* Deposito ottenuto con campo destato con corrente di 6 ampères; la lamina è del tutto simile alla precedente, con la sola differenza che in questa il deposito circolare più abbondante ha il diametro di 35 mm.

*Lastrina 4.* Deposito formato con campo magnetico ottenuto con corrente di 9 ampères; la lamina ionoplastica è perfettamente analoga alla 2<sup>a</sup> e alla 3<sup>a</sup>, il deposito centrale più abbondante ha il diametro di 32 mm.

Dalle varie esperienze eseguite sul bismuto, ho potuto desumere che questo metallo subisce facilmente la disgregazione catodica, che questa è, nei limiti di pressione entro i quali ho sperimentato, tanto più accentuata per quanto il vuoto è più spinto e che il campo magnetico, astrazione fatta dalla forma dei depositi, non ha influenza sensibile sulla sua entità.

DEPOSITI DI RAME. — *Lastrina 5.* Deposito ottenuto senza campo magnetico, spessore uniforme, colore verdastro per trasparenza.

*Lastrina 6.* Deposito formato nel campo magnetico creato con corrente di 3 ampères; la regione centrale dove il deposito è più abbondante, ha forma circolare, con diametro di mm. 37 e sfuma rapidamente verso la regione periferica di spessore minore e d'aspetto uniforme.

*Lastrina 7.* Deposito ottenuto nel campo creato con corrente di 6 ampères; questa lamina ionoplastica è affatto simile alla precedente, il diametro della regione circolare centrale è però di mm. 35.

*Lastrina 8.* Deposito ottenuto con campo magnetico destato con corrente di 9 ampères; la lamina è analoga alla 6<sup>a</sup> e alla 7<sup>a</sup>, solo che il diametro della regione centrale è di 32 mm.

I depositi 6, 7 e 8, per la loro forma sono pochissimo differenti da quelli ottenuti in condizioni identiche nel 1906; la lieve discordanza è facilmente spiegabile perchè allora usai un catodo di rame del commercio, mentre che ora ho sperimentato su rame elettrolitico.

Nella lunga serie di esperienze eseguite sul rame ho pure constatato quanto dissi innanzi sulla disgregabilità del bismuto; però il rame è un po' meno disgregabile di questo metallo.

DEPOSITI DI NICKEL. — *Lastrina 9.* Deposito ottenuto senza campo, spessore uniforme, grigio per trasparenza.

*Lastrina 10.* Deposito formato nel campo ottenuto con corrente di 3 ampères; regione centrale più spessa di forma circolare, del diametro di 42 mm., rapidamente sfumante verso la regione periferica di spessore minore e d'aspetto uniforme.

*Lastrina 11.* Deposito ottenuto nel campo destato con corrente di 6 ampères; perfettamente simile al precedente, però il diametro della regione centrale è di 38 mm.

*Lastrina 12.* Deposito ottenuto nel campo creato con corrente di 9 ampères; completa simiglianza con le lamine 10 e 11, ma il diametro della regione centrale è di 34 mm.

I depositi di nickel senza campo magnetico sono debolissimi; al contrario col campo magnetico sono relativamente intensi. Sulla disgregabilità di questo metallo c'è da osservare inoltre che in una prima fase dell'esperienza per circa mezz'ora, durante il passaggio della scarica, il catodo si disgrega stentatamente; in seguito, quando la disgregazione è bene iniziata, il deposito si forma bene alacremente. Il nickel è molto meno disgregabile del rame e del bismuto; ma i suoi depositi si formano, come al solito, tanto più facilmente per quanto più piccolo è il valore della pressione.

L'aspetto che la scarica presenta, nei quattro casi in cui ogni metallo è stato cimentato, è molto interessante perchè ha grande relazione con la forma del rispettivo deposito, ed io ho voluto eseguire delle fotografie dalle quali si rileva chiaramente che la luce negativa, nel caso che il campo non è eccitato, è distribuita quasi uniformemente, negli altri casi invece la luminosità negativa assume la forma del tubo di forza avente per sezione il catodo, e tale forma è tanto più profilata e tanto più ristretta in prossimità dell'anodo, per quanto più intenso è il campo magnetico.

## V.

La forma che i depositi di bismuto e di rame assumono quando la disgregazione catodica si opera mentre agisce il campo magnetico, forma che è in strettissima dipendenza da quella che assume la luminosità negativa, si può facilmente spiegare supponendo col Maurin <sup>(1)</sup>, che le particelle metalliche, le quali si staccano dal catodo, siano cariche di elettricità e perciò siano obbligate a descrivere intorno alle linee di forza delle traiettorie, che più o meno debbono rassomigliare a delle eliche, giacenti su superficie pressochè cilindriche a sezione circolare, con diametro tanto più piccolo per quanto più intenso è il campo. Quindi, quantunque trattandosi di due metalli diamagnetici il campo dovrebbe avere l'effetto di diradare il deposito nella regione centrale della lastrina, ammessa la validità della suddetta supposizione, il concentrarsi delle particelle disgregate, quale risulta dall'esperienza, là dove il campo è più intenso, non sarebbe altro che l'effetto della forza magnetoelettrica del campo su tali particelle.

Intanto la regione centrale dei depositi di nickel nel campo magnetico è in tutti i casi più vasta di quella dei corrispondenti depositi di bismuto

(<sup>1</sup>) Loc. cit.

e di rame. Ora, se possiamo ritenere trascurabile l'azione ponderomotrice del campo sulle particelle di questi metalli, non si può ritenere inefficace quella che il campo esercita sulle particelle di nickel; e siccome in questo caso l'azione ponderomotrice del campo e l'azione magnetoelettrica sarebbero concordanti, dovrebbe risultare sulla lamina ionoplastica un impicciolimento della regione centrale dove il deposito è più spesso.

Questa deduzione però è solo apparentemente in discordanza con i risultati dell'esperienza: nel caso del bismuto e del rame, di tutte le particelle che si staccano dal catodo, soltanto quelle le cui traiettorie non si allontanano notevolmente dalle direzioni delle diverse linee di forza risentiranno l'azione del campo; nel caso del nickel invece, quasi la totalità delle particelle, che partono in tutte le direzioni da ogni punto del catodo, subisce l'azione concentratrice del campo magnetico. A conferma di queste idee sta il fatto che la regione cilindrica della campana ionoplastica compresa tra i due elettrodi, si offusca notevolmente nel caso del bismuto e del rame, mentre che non si offusca in modo sensibile quando il nickel subisce la disgregazione catodica nel campo magnetico. All'azione ponderomotrice del campo sulle particelle di nickel è altresì da ascrivere il fatto che la disgregabilità di tale metallo, esigua senza campo, sembra abbastanza accentuata quando questo è eccitato.

Quantunque sinora, per non essere riuscito ad isolare un fascetto di raggi costituiti dalle particelle metalliche proiettate dal catodo, non abbia potuto eseguire la esperienza capitale che dimostri il trasporto di cariche elettriche da esse operato e così fornire la prova indiscutibile della loro elettrizzazione, l'ipotesi ammessa mi sembra molto probabile. Il rapporto  $\frac{m}{e}$  sarà senza dubbio variabile e assai piccolo, perciò soltanto le particelle la cui traiettoria si avvicina alla direzione delle linee di forza subiranno l'azione magnetoelettrica del campo. Niente può dirsi relativamente al segno della carica trasportata, ed è inoltre da escludere completamente l'idea, che m'era sorta, di identificarli in parte dei raggi magnetici del prof. Righi, perchè, com'egli ha fatto notare recentemente <sup>(1)</sup>, il sistema ione-elettrone, la cui stabilità viene rafforzata dal campo magnetico, deve spostarsi verso le regioni dove il campo magnetico è meno intenso, comportandosi in tal modo come una particella d'un corpo diamagnetico, mentre che per le particelle metalliche provenienti dalla disgregazione catodica, l'esperienza prova il contrario.

(<sup>1</sup>) Journ. de Phys., t. VII, sér. 4<sup>e</sup>, pag. 589; août, 1908.



Fisica-chimica — *Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali* <sup>(1)</sup>. Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Socio A. RIGHI.

1. In un calcolo che Jean Perrin ha fatto recentemente <sup>(2)</sup> per fornire nuovi argomenti alla teoria cinetica delle soluzioni colloidali, studiando la legge di ripartizione dei granuli in una sospensione, egli ha utilizzato la formula di Stokes, la quale esprime la legge della caduta di una sfera in un liquido viscoso.

Ciò diede luogo ad una critica di Duclaux <sup>(3)</sup>, al quale sembra che l'esistenza del moto browniano menomi la legittimità del ragionamento di Perrin. E difatti, le condizioni di continuità ammesse da Stokes sono ben lontane dall'essere verificate, sebbene per i diametri dei granuli, che sono enormi per rapporto a quelli delle molecole, si possano applicare le formole della viscosità.

Ma la prova sperimentale che ha dato il Perrin <sup>(4)</sup>, rispondendo alle obiezioni di Duclaux, mostra legittimo l'uso della formula di Stokes. Del resto, l'utilizzò già Bloch <sup>(5)</sup> per trovare il diametro degli ioni di piccola mobilità ottenuti nell'emanazione del fosforo e in certi gas recentemente preparati.

2. Io ho istituito una serie di esperienze sui colloidi metallici, a fine di determinare la carica dei granuli e il rapporto tra la carica e la massa, valendomi appunto della formula di Stokes. E mi sono servito perciò dell'oro e del platino di Bredig e delle varie specie di oro preparato col metodo di Zsigmondy.

Il problema di determinare con una buona approssimazione le dimensioni dei granuli colloidali non può essere risoluto allo stato attuale dei nostri mezzi. Quando coi metodi diretti proposti da Siedentopf e Zsigmondy <sup>(6)</sup> si determina la grandezza di un granulo, non si ha che un limite superiore. Infatti, una parte del colloide si trova allo stato di *amicrone*, benchè, ad una sufficiente diluizione, il numero dei *submicroni* debba diventar massimo, ed è grande l'influenza dell'intensità della luce colla quale si osservano le soluzioni, in modo che il numero osservabile delle particelle è ad essa addirittura

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Genova.

(2) Comptes rendus (1908), pag. 967 (1° sem.).

(3) Comptes rendus (1908), pag. 131 (2° sem.).

(4) Comptes rendus (1908), pag. 475 (2° sem.).

(5) Ann. de Chimie et de Phys. (1905), pag. 142.

(6) Annalen der Physik (1903), X, 16.

proporzionale <sup>(1)</sup>. E poi si può ammettere soltanto in via di approssimazione che il peso specifico dell'oro allo stato colloidale sia eguale a quello dell'oro comune, nè si può escludere l'esistenza di specie chimiche complesse nei granuli <sup>(2)</sup>. D'altra parte, tutti gli altri metodi adoperati e proposti arrivano soltanto a stabilire l'ordine di grandezza pressochè costante, dei granuli metallici colloidali. Così il procedimento di Ehrenhaft <sup>(3)</sup>, fondato sull'osservazione dell'assorbimento elettivo degli idrosoli metallici.

Se dunque la velocità che acquistano in un campo elettrico i granuli di un dato metallo, i quali, secondo i risultati di Zsigmondy, hanno diametri diversi, si conserva sensibilmente costante, ciò dipende forse dal fatto che noi possiamo solo decidere sull'ordine di grandezza e non già fare delle misure rigorose.

3. Le esperienze furono eseguite adoperando un microscopio Leitz, grande modello, a cui adattai un condensatore a specchio per osservazioni in campo scuro, fornitomi dalla stessa ditta. Ottenevo l'illuminazione con una lampada ad arco i cui raggi passavano attraverso ad una boccia di cristallo piena di acqua.

Preparai dapprima i liquidi colloidali di platino e di oro col metodo di Bredig. Nell'acqua distillata purissima facevo brillare l'arco fra due fili (di un millimetro di diametro), del metallo di cui volevo ottenere l'idrosolo. La corrente era quella stradale continua a 110, e l'intensità era ridotta a 8-10 ampères. Le soluzioni ottenute, filtrate su carta, contengono dei granuli agitati da un vivo movimento. Il raggio di questi granuli è, com'è noto, di circa 15  $\mu\mu$ , tanto nel caso dell'oro che nel caso del platino.

Determinavo la loro velocità ponendoli in campo elettrico, secondo il metodo descritto da Cotton e Mouton. Facevo dunque una preparazione di notevole spessore, per modo che potessero rimanervi immersi due elettrodi di platino costituiti da sottilissime laminette. Lo spazio percorso da una particella sotto l'influenza del campo elettrico veniva misurato col micrometro oculare diviso in decimi di millimetro, e il tempo contato con un contasecondi di Perrelet. Determinato, una volta per tutte, l'ingrandimento del sistema ottico adoperato, notavo il tempo che impiegavano a percorrere le 50 divisioni del micrometro le particelle animate dalla velocità massima, in regime costante. Infatti, per le osservazioni di Cotton e Mouton <sup>(4)</sup>, si sa che quando si misura il trasporto elettrico dei granuli, si distinguono tre strati nella preparazione ultramicroscopica, nei quali il movimento avviene alternativamente in senso opposto. Osservando la preparazione, di mano in mano, in tutto il suo spessore, si notano due minimi della velocità nei

<sup>(1)</sup> Ann. der Physik (1908), XXVII, 195.

<sup>(2)</sup> Hanriot, Bull. soc. chim. de Paris, (3), (1904), XXXI, 573.

<sup>(3)</sup> Ann. der Physik (1903), XI, 489.

<sup>(4)</sup> *Les ultramicroscopes*. Paris, Masson, 1906, pag. 147 e seg.

due strati in cui la direzione dei granuli cambia senso. Nello strato di mezzo, non influenzato dalla vicinanza delle pareti, i granuli si dirigono soltanto in forza della loro carica elettrica. Qui si ha il massimo della velocità.

Le misure fatte sui colloidi di Bredig dimostrano la bontà e la sicurezza del metodo, perchè danno dei risultati pienamente concordanti con quelli che Burton <sup>(1)</sup> ottenne per altra via. Difatti con una differenza di potenziale di 13 volts, essendo gli elettrodi alla distanza di un centimetro, per percorrere di moto uniforme 0,125 millimetri, i granuli d'oro impiegano circa 4", e quelli di platino, in media, 4",3.

Ciò corrisponde a una *mobilità*, ossia a una velocità per un campo di un volt per centimetro, espressa in centimetri per secondo, di

$$26,0 \times 10^{-5} \text{ per l'oro}$$

e

$$24,0 \times 10^{-5} \text{ per il platino.}$$

Le misure di Burton davano:

$$21,6 \times 10^{-5} \text{ per l'oro,}$$

$$20,3 \times 10^{-5} \text{ per il platino.}$$

Estesi allora le ricerche all'oro colloidale preparato col metodo di Zsigmondy <sup>(2)</sup>, ossia riducendo il cloruro d'oro in soluzione diluitissima colla formaldeide. Ottenni delle soluzioni rosse, violette e bleu, che furono sottoposte alla dialisi. Per le esperienze, queste soluzioni venivano ancora grandemente diluite. Prima di eseguirne il trasporto elettrico, misuravo l'ordine di grandezza dei granuli, adoperando un ematometro e contandone così il numero in un millimetro cubo di soluzione, di cui conoscevo il contenuto ponderale di oro.

Ebbi i seguenti valori del raggio dei granuli supposti sferici:

$$\text{oro rosso: } x = 1,2 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

$$\text{oro violetto: } x = 1,7 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

$$\text{oro bleu: } x = 2,0 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

Le esperienze di trasporto elettrico fatte sopra queste soluzioni dettero i seguenti risultati;

per una differenza di potenziale di 12 volts, essendo gli elettrodi a una distanza di 0,8 centimetri, le tre specie di oro, che si muovono sensibilmente colla stessa velocità, per percorrere 0,125 millimetri impiegano un tempo compreso tra 2",9 e 3",2;

<sup>(1)</sup> Phil. Urag. (1906), pag. 439 (1° sem.).

<sup>(2)</sup> Liebig's Annalen, 301 (1898), pag. 29; Z. f. analyt. Ch., XXXX, (1901), pag. 697.



per una differenza di potenziale di 10 volts, cogli elettrodi alla distanza di 0,5 centimetri, impiegano da 2''3 a 2''5;

e, infine, riportando la differenza di potenziale a 12 volts ed aumentando la distanza degli elettrodi fino a 1 centimetro, impiegano in media 4''.

La temperatura variò sempre fra 19° e 21°.

La mobilità dunque si mantiene assai vicina a  $26 \times 10^{-5}$  cm. per secondo, e, precisamente, nel primo caso essa è

$$25,6 \times 10^{-5} \text{ cm.};$$

nel secondo,

$$26,1 \times 10^{-5} \text{ cm.};$$

e nel terzo,

$$26,04 \times 10^{-5}.$$

La concordanza non potrebbe essere migliore.

Dunque il metodo di preparazione non influisce sulla natura della soluzione colloidale metallica che si ottiene, e la carica dei granuli si mantiene costante, o, per lo meno, dello stesso ordine di grandezza.

Non ho osservato alcuna variazione sensibile nella velocità dei granuli di oro colloidale aggiungendovi, secondo le prescrizioni di Zsigmondy <sup>(1)</sup>, una certa quantità di gelatina al 0,01 % e al 0,001 %, sufficiente per stabilizzarlo.

Preparando, anzichè in acqua distillata, in soluzioni di gelatina dializzata al 0,01 % e al 0,001 %, l'oro rosso, si ottengono delle soluzioni quasi omogenee. A parità d'intensità luminosa, circa un decimo delle particelle sono visibili all'ultramicroscopio. Però, in un campo elettrico, queste particelle corrono colla stessa velocità che anima quelle di oro non stabilizzato. Diminuendo la concentrazione della gelatina, l'omogeneità va diminuendo e torna di mano in mano quella specie di fluorescenza caratteristica dell'oro colloidale rosso. La difesa dunque del colloide metallico per parte di quello organico non è legata alla variazione della carica dei granuli.

Queste osservazioni suggeriscono uno studio ottico sistematico dei colloidi sistematici stabilizzati.

4. Se i granuli si muovono in un campo elettrico d'intensità  $\varphi$ , per il fatto che portano una carica  $e$ , essi vengono ad essere sottoposti a una forza elettrica  $e\varphi$ , e la loro velocità è data da  $k\varphi$ , essendo  $k$  la loro mobilità.

Questa dipende solo dagli attriti, e, nel nostro caso, tenendo conto e della dialisi, e della grandissima diluizione (gr. 0,00006 di oro per ogni cm.<sup>3</sup>), l'attrito è sensibilmente quello che i granuli proverebbero se il liquido

<sup>(1)</sup> *Zur Erkenntnis der kolloide*. Jena, Fischer, 1905, pag. 118.

in cui sono immersi fosse acqua pura. Allora, ammettendo la loro forma sferica, noi potremo senz'altro applicare la formula di Stokes. Potremo dunque dire che la velocità che prende la nostra sferetta di raggio  $r$ , che si sposta nel mezzo il cui attrito interno è  $\eta$ , sotto l'influenza di una forza  $f = e\varphi$ , è espressa dalla relazione:

$$v = \frac{e\varphi}{6\pi\eta r},$$

ossia, essendo  $v = k\varphi$ ,

$$e = 6\pi\eta kr.$$

Le determinazioni sperimentali danno

$$\eta = \frac{0,01782}{1 + \alpha t},$$

e, ricordando l'ordine di grandezza della particella di oro di Bredig, si ha dunque

$$e = 12,19 \times 10^{-10} \quad [\text{unità elettrostatiche}].$$

Per l'oro rosso di Zsigmondy,

$$e = 9,75 \times 10^{-10};$$

per il violetto,

$$e = 12,19 \times 10^{-10};$$

e per il bleu,

$$e = 16,2 \times 10^{-10}.$$

Per il platino colloidale di Bredig,

$$e = 11,32 \times 10^{-10}.$$

La carica dei granuli è dunque dello stesso ordine della carica elementare di un jone.

Viene così ad avere un appoggio sperimentale l'ipotesi enunciata, con geniale intuizione, dal Righi, secondo la quale i granuli colloidali sembrano offrire « delle grossolane imitazioni » dei grossi ioni di Langevin e di Bloch.

Nel caso dei colloidi metallici, noi possiamo determinare l'ordine di grandezza del rapporto fra la carica e la massa dei granuli potendo ritenersi nota la loro composizione chimica. Per i colloidi miorganici, preparati per doppia decomposizione o con altri processi, la costituzione chimica dei granuli, non del tutto chiarita, ci impedisce di applicare un metodo semplice e diretto. Il metodo approssimato di Duclaux <sup>(1)</sup> e la relazione teorica ricavata da Cotton e Mouton in seguito alle loro esperienze sul trasporto elettrico dei granuli in campi alternativi <sup>(2)</sup>, possono dare un'idea della grandezza del rapporto da determinare.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus (1905), pag. 1468 (1° sem.); Comptes rendus (1908), pag. 131, (2° sem.).

<sup>(2)</sup> *Les ultramicroscopes*, pag. 156.

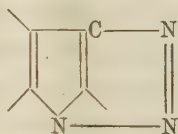
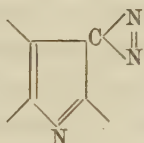
**Fisica.** — *Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico.* Nota di LAVORO AMADUZZI, presentata dal Socio A. RIGHI.

**Fisica** — *Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati.* Nota del dott. A. GALLAROTTI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

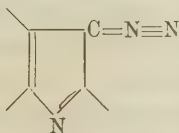
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Trasformazioni di diazopirroli.* <sup>(1)</sup>. Nota di F. ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Alcuni anni, or sono, studiando l'azione dell'acido nitroso sui  $\beta$ -amminopirroli <sup>(2)</sup>, analogamente a quanto era stato fatto da Angeli e D'Angelo sul  $\beta$ -amminofenilindolo <sup>(3)</sup>, pervenni alla preparazione del diazodifenil e del diazotrifetilpirrolo, per i quali ammi le strutture già proposte pel diazofenilindolo <sup>(4)</sup>.



ed ai quali può spettare anche il nuovo schema recentemente dato da Angeli e Marchetti <sup>(5)</sup>.



Queste sostanze si differenziano notevolmente dai diazocomposti della serie alifatica per la grande stabilità di fronte ai reattivi più energici: basti il ri-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Palermo.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XIV, 2° semestre, 167.

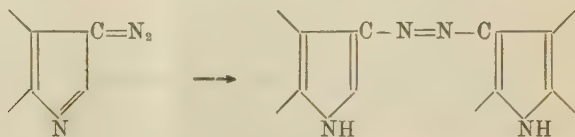
<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° semestre, 258.

<sup>(4)</sup> Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° semestre, 258.

<sup>(5)</sup> Questi Rendiconti, vol. XVI, 2° semestre, 790.



cordare che Castellana e D'Angelo <sup>(1)</sup> per trattamento del diazofenilindolo con acido solforico, nitrico, cromico concentrati ed a caldo ottennero i sali dai quali per azione degli alcali riprecipitavano il diazocomposto inalterato; solo l'azione prolungata dell'acido solforico diluito e bollente li condusse, nel caso del fenilindolo, alla trasformazione del diazocomposto nell'azoderivato.



Allo scopo di vedere se i diazopirroli si comportassero in maniera analoga ho cominciato dallo studiare l'azione dall'acido solforico diluito a caldo, e come termine di ricerca ho scelto il diazotrifetilpirrolo.

Anche in questo caso sembrava probabile che si dovesse arrivare all'azocomposto corrispondente; pur tuttavia non poteva escludersi la possibilità che, perdendo il diazotrifetilpirrolo tutto l'azoto diazoico si fosse arrivato ad un  $\beta$ -ossitrifetilpirrolo, o che invece, data la sua grande stabilità, potesse il diazotrifetilpirrolo stesso rimanere intatto.

L'esperienza non ha corrisposto a nessuna di queste previsioni, giacchè per prolungata ebullizione con acido solforico diluito, in un primo tempo si forma il solfato del diazocomposto, ma, insistendo, si arriva al sale di una nuova base, isomera al prodotto di partenza. Questo sale, per ebullizione con acqua, si idrolizza facilmente, dando la base libera intensamente colorata in rosso cinabro. Nelle acque madri si riscontrano piccole quantità di acido benzoico e di ammoniaca, provenienti, senza dubbio, da decomposizione profonda del prodotto.

Il nuovo corpo mostra la doppia funzione di acido e di base, giacchè dà sali colorati violetti o azzurri con gli acidi concentrati, e passa facilmente in soluzione con potassa alcoolica con bella colorazione violetta; da questa soluzione, per trattamento con ioduro d'etile, si ottiene un bellissimo etere, colorato fortemente in azzurro indaco.

Non fonde nemmeno a 300°; a temperatura più elevata sublima con parziale decomposizione, che può evitarsi, qualora si operi nel vuoto. È facilmente solubile in fenolo.

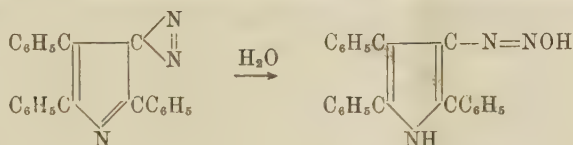
L'analisi dimostrò trattarsi di un isomero del diazocomposto: epperò la facilità con la quale si salifica con potassa alcoolica ed il fatto di fornire un etere, non lascia alcun dubbio che nella sua molecola debba esservi contenuto un idrogeno imminico



(1) Questi Rendiconti, vol. XV, 2° semestre, 145.

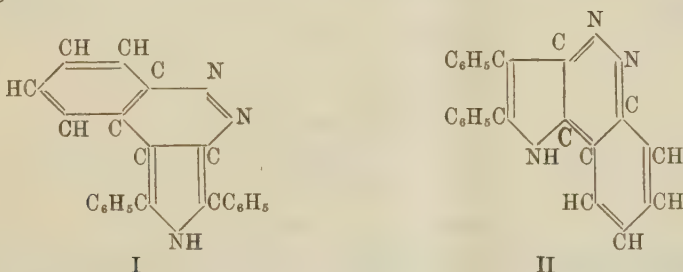
per la formazione del quale avrà dovuto necessariamente concorrere un idrogeno di un radicale fenilico.

La formazione del nuovo composto potrebbe spiegarsi ammettendo che esso prenda origine in seguito ad un processo di idrolisi e susseguente disidratazione, cioè che in un primo tempo il diazo addiziona una molecola di acqua



costituendo in tal modo il gruppo  $=\text{NH}$ , e che poi la molecola di acqua si elimini tra l'ossidrile attaccato al gruppo diazoico ed un idrogeno di un fenile vicino.

Seguendo tale interpretazione, siccome nella eliminazione della eliminazione dell'acqua può concorrervi tanto un idrogeno del fenile posto in  $\alpha'$  quanto uno del fenile posto in  $\beta$ , ne seguirebbero le due strutture seguenti, nelle quali resterebbe ancora da fissarsi in modo definitivo la posizione dei doppi legami:



Se però si tien conto della facilità con cui i diazocomposti della serie grassa si addizionano ai corpi contenenti doppio o triplo legame fra carbonio e carbonio, ed anche fra carbonio ed azoto, dando origine rispettivamente a derivati del pirrazolo o dell'osotriazolo, come ha trovato Eduard Buchner con le sue fondamentali ricerche <sup>(1)</sup> e poi anche Pechmann <sup>(2)</sup>, Azzarello <sup>(3)</sup>, Peratoner e suoi allievi <sup>(4)</sup>, io ritengo con molta probabilità che la formazione del nuovo composto debba considerarsi come una reazione avvenuta tra il residuo diazoico ed un doppio legame di un residuo fenilico.

<sup>(1)</sup> Buchner, Annalen (273), 214 — (358), 1.

<sup>(2)</sup> Pechmann, Berichte (27), 1890; (33), 3590, 3594.

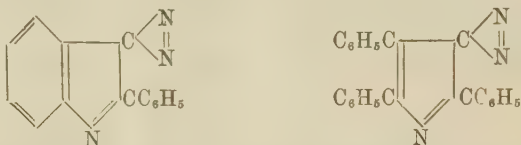
<sup>(3)</sup> Azzarello, questi Rendiconti, vol. XIV, 285.

<sup>(4)</sup> Peratoner, questi Rendiconti, vol. XVI, 2° semestre, 237.

Vedasi anche la monografia del Prof. Balbiano nel dizionario di Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, anno 1892, vol. X°, pp. 53-70.

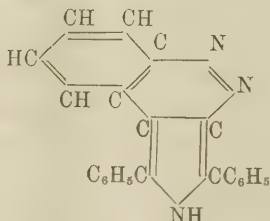
Degno di nota è che, nei casi studiati dai suddetti sperimentatori, si arriva sempre a derivati pentanucleari, mentre nel caso mio deve formarsi un nuovo nucleo esatomico.

Naturalmente, seguendo questa interpretazione, le strutture possibili possono essere diverse; ma, per quello che dirò in seguito, io credo che solo quelle sopracennate siano da prendersi in discussione. Infatti, se noi paragoniamo le due formule del diazofenilindolo e del diazotrifetilpirrolo



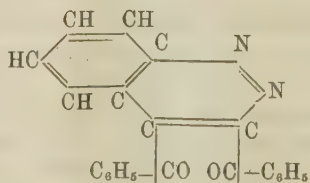
si vede subito che la parte della molecola che porta il gruppo diazoico è identica.

Però, siccome nell'azione dell'acido solforico sul diazofenilindolo, Castellana e D'Angelo ottennero l'azoderivato, è chiaro che il gruppo diazoico non reagisce col fenile posto in  $\alpha$ . Ne segue perciò che nel caso del diazotriphenilpirrolo la reazione deve compiersi fra gruppo diazoico ed il fenile posto in  $\beta$ ; e quindi delle due formule solamente la prima si presenta come la più probabile:



Questa sostanza è capace di subire altre trasformazioni. Se si scioglie in acido acetico glaciale e poscia si tratta a freddo con qualche goccia di acido nitrico, dapprima il colore violetto della soluzione diventa più intenso, ma subito dopo si ha sviluppo di vapori rossi, ed il liquido si scolora. Si arriva così ad un prodotto di color giallo cedrina, che si ottiene anche trattando la sostanza solida con poco acido nitrico D. 1.40, ovvero per azione del nitrito sodico sul prodotto sciolto in acido acetico.

Le analisi ed il comportamento di fronte alla fenilidrazina ed all'idrazina dimostrarono trattarsi di un dichetone formatosi in seguito ad apertura ed ossidazione del nucleo pirrolico, e la sua struttura può essere rappresentata dalla formula:

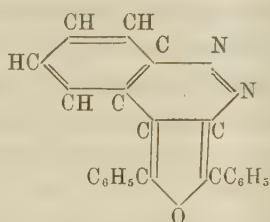




Questa sostanza a sua volta è capace di trasformarsi. Se la sua soluzione acetica si tratta con polvere di zinco, il colore giallo di essa passa immediatamente al rosso; e se la soluzione non è abbastanza diluita, si separa un prodotto in aghetti rossi. Il nuovo composto deriva dal dichetone per eliminazione di un atomo di ossigeno; l'altro atomo residuale lega i due atomi di carbonio, costituendo un nuovo nucleo che, senza dubbio, ha struttura analoga a quella del prodotto rosso primitivo: la sola differenza risiede nella sostituzione di un atomo di ossigeno, al gruppo imminico, e la sostanza sarebbe il furano corrispondente al pirrolo, da cui si è partito.

Notevole è il fatto che il nuovo corpo, assumendo una struttura analoga a quella della sostanza originaria, riacquista quasi le proprietà della stessa. Ed infatti: si presenta colorato in rosso, fonde e poi sublima, è solubilissimo in fenolo, cogli acidi forti dà sali colorati intensamente in azzurro, e per trattamento con acido nitrico rigenera il dichetone.

La sua struttura può rappresentarsi con lo schema seguente:



### Parte sperimentale

#### *Azione dell'acido solforico diluito sul diazotriphenilpirrolo.*

Si sospende il diazotriphenilpirrolo in acido solforico diluito al 25% (per gr. 10 di sostanza circa gr. 100 di acido), e si riscalda con refrigerante a ricadere. Dapprima il diazocomposto di colore rosso bruno passa al giallo, trasformandosi nel sale corrispondente: ma insistendo nel riscaldamento, la massa diventa molle, assume aspetto pecioso, e tale si mantiene per molte ore, fino a che ritorna solida sotto forma di scagliette di color verde cupo con riflessi violetti, impartendo al liquido una colorazione verde per piccole quantità di prodotto che passa in soluzione. La reazione si compie lentamente; occorre perciò riscaldare per molte ore, circa 36, qualora si voglia arrivare ad un discreto rendimento. Dopo si lascia raffreddare; si filtra ed il residuo si lava con acqua, fino a che le acque di lavaggio passino lievemente colorate.

In tal modo si ha un prodotto costituito dal miscuglio dei sali, cioè solfato del diazocomposto assieme col solfato della nuova base. La separazione diretta di essi non può effettuarsi, essendo insolubili in tutti i solventi; però, bolliti con acqua, questi sali si idrolizzano, e si ottiene un prodotto di color rosso bruno che venne depurato nel seguente modo:

Anzitutto si bolle con alcool ordinario, nel quale solvente passa in soluzione il diazocorpo, mentre l'altro rimane indiscioltto; poscia questo si cristallizza un paio di volte dall'alcool amilico bollente, e così si separa in belle scagliette, splendenti intensamente colorate in rosso. Però questo metodo non è consigliabile, giacchè, essendo il prodotto poco solubile anche a caldo, è necessario insistere nel riscaldamento, ciò che conduce ad una parziale resinificazione.

Per tal ragione ho trovato più comodo sciogliere il prodotto in potassa alcoolica, dove passa facilmente in soluzione con intensa colorazione violetta; si diluisce con alcool assoluto, e si filtra. Per azione di anidride carbonica, dal filtrato si separa il prodotto assieme a carbonato potassico; si raccoglie su filtro, si lava con alcool fino a che questo passi quasi incolore, indi si lava con acqua e si completa il lavaggio con nuovo alcool. Rimane così indietro la sostanza, che, sottoposta una seconda volta allo stesso trattamento, si ha pura.

Anche il fenolo si presta allo scopo. Il prodotto si scioglie in fenolo fuso, si filtra a caldo, ed il filtrato si alcalinizza con soluzione acquosa di potassa caustica e poscia si diluisce con acqua. In tal modo il fenolo passa in soluzione sotto forma di fenato potassico, e il corpo rimasto indiscioltto, si raccoglie su filtro, si lava con acqua e poscia con alcool.

Qualora non si sia arrivati a prodotto perfettamente puro, si può ricorrere alla sublimazione nel vuoto.

Qualunque sia il processo seguito, la sostanza si presenta sempre in scagliette di color rosso cinabro, più o meno sviluppate.

Trattato con acidi forti, dà sali insolubili colorati in azzurro; con potassa alcoolica si scioglie con bella colorazione violetta: però tanto nell'uno che nell'altro caso il semplice contatto dell'acqua idrolizza questi sali rigenerando il prodotto. Scaldata a 100° con acido solforico concentrato, dà un prodotto solubile in acqua, che in soluzione acida è violetto, in soluzione alcalina diviene rosso; le soluzioni neutre sono gialle.

Le analisi eseguite sulla sostanza purificata in diverse maniere, diedero numeri concordanti con la formula  $C_{22}H_{15}N_3$ .

	Trovato		Calcolato
C	82,17	81,93	82,24
H	5,08	5,05	4,64
N	12,70	12,71	13,08

#### Etere etilico.

Del prodotto precedente preparai il corrispondente etere. A tale scopo alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio aggiunsi una molecola di sostanza rossa, e nella soluzione versai una molecola (in leggero eccesso) di ioduro di etile. Riscaldai quindi a. b. m. per circa un'ora; il colore dal vio-

letto passò all'azzurro ed al fondo del recipiente si separò una sostanza bruna. Lasciai raffreddare e filtrai, ottenendo così l'etere, che, cristallizzato dall'alcool assoluto, si ebbe in bellissimi aghetti splendenti, colorati fortemente in azzurro indaco. Fonde a  $181^{\circ}$ , ed all'analisi fornì numeri concordanti con la formula  $C_{22}H_{14}N_3(C_2H_5)$ .

	Trovato	Calcolato
C	82,69	82,52
H	5,58	5,44
N	11,90	12,03

*Azione dell'acido nitrico sul prodotto rosso.*

Dichetone.

Il prodotto si scioglie in acido acetico glaciale, nel qual solvente passa in soluzione colorando il liquido in violetto. Per aggiunta di poche gocce di acido nitrico, il colore diviene più intenso: ma dopo pochi minuti si ha sviluppo di vapori nitrosi ed il liquido si scolora.

Per aggiunta di acqua, si separa un prodotto di color giallo bruno che, cristallizzato un paio di volte dall'alcool etilico, si ottiene in cristalli ben sviluppati che fondono a  $163^{\circ}$ .

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula  $C_{22}H_{14}N_2O$ .

	Trovato		Calcolato
C	77,82	77,90	78,10
H	4,38	4,45	4,14
N	8,38	8,36	8,28

Il prodotto con acido solforico concentrato si scioglie con colorazione azzurra.

*Azione dell'idrazina sul dichetone.*

Allo scopo di identificarlo meglio, lo trasformai nella corrispondente azina. Il prodotto venne sciolto a caldo in alcool, e poscia diluito con acqua sino a lieve intorbidamento; aggiunti quindi una soluzione di solfato d'idrazina resa alcalina con potassa ed agitai fortemente. Si separò subito una polvere cristallina gialla, che, raccolta su filtro e lavata con acqua, per cristallizzazione dall'alcool, si ebbe in aghetti di color giallo d'oro che fondono a  $240^{\circ}$ . L'azina sublima indecomposta, e con acido solforico concentrato dà un sale colorato in rosso, che per aggiunta di acqua si idrolizza facilmente.

L'analisi fornì numeri concordanti con la formula  $C_{22}H_{14}N_4$ .

	Trovato	Calcolato
N	16,76	16,66



*Riduzione del dichetone.*

La sostanza venne sciolta in acido acetico glaciale, nel qual solvente passò con colorazione gialla; poscia vi aggiunti a piccole porzioni polvere di zinco. Immediatamente il colore della soluzione divenne rosso e quando la colorazione non si intensificò ulteriormente si filtrò. Per aggiunta di acqua il liquido lasciò separare un prodotto rosso che raccolto su filtro e lavato con acqua, dopo averlo seccato all'aria, venne cristallizzato o dal benzolo o dall'acido acetico.

Si ebbe così in aghetti rossi splendenti, che fondono a 195°, e che per lieve aumento di temperatura sublimano inalterati; sono solubilissimi in fenolo, e con acido cloridrico o solforico concentrato danno sali intensamente colorati in azzurro. Impiegando però acido nitrico dapprima si forma il sale; ma subito si ha sviluppo di vapori nitrosi, e si rigenera il dichetone.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula  $C_{22}H_{14}N_2O$ .

	Trovato	Calcolato
C	81,90	81,98
H	4,51	4,35
N	8,70	8,64

Continuerò lo studio di queste trasformazioni.

**Chimica.** — *Sulla fabbricazione della ghisa malleabile* <sup>(1)</sup>.

Nota di F. GIOLITTI, F. CARNEVALI e G. GHERARDI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un interessante lavoro sul processo di affinazione della ghisa solida, pubblicato alcuni mesi or sono <sup>(2)</sup>, il prof. Wüst di Aachen osserva giustamente come ben poco sia noto finora intorno all'importante processo largamente applicato nell'industria per la fabbricazione della così detta ghisa malleabile.

Ora, avendo avuto occasione negli ultimi due anni di studiare con cura tale processo appunto nelle condizioni nelle quali è applicato nell'industria, nè parendoci del tutto giustificate alcune delle deduzioni e delle ipotesi del Wüst, crediamo opportuno far conoscere i risultati delle nostre osservazioni.

A tale scopo — a fine di evitare inutili ripetizioni — citiamo soltanto alcuni esempî, scegliendo, fra i numerosissimi casi studiati, quelli che si riferiscono ad esperienze eseguite in condizioni meglio definite di quanto non avvenga abitualmente nella pratica.

<sup>(1)</sup> Ricerche eseguite nell'Officina Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C., e nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> F. Wüst, *Ueber die Theorie des Glühfrischens*, Metallurgie. V (1908), pp. 7-12.

La ghisa adoperata nelle esperienze che qui riferiamo era una ghisa bianca Lorn, in pani delle solite dimensioni: il fotogramma 6 (al quale ci dovremo in seguito riferire) rappresenta, ai  $\frac{2}{3}$  della grandezza naturale, la sezione, normale all'asse, di uno di tali pani.

La composizione della ghisa variava, da pane a pane, entro i limiti qui sotto indicati:

Carbonio combinato . . . . .	fra	2,92 %	e	3,64 %
Grafite . . . . .	"	0,00	e	0,10
Silicio . . . . .	"	0,11	e	0,23
Manganese . . . . .	"	0,03	e	0,18
Fosforo . . . . .	"	tr.	e	0,05
Zolfo . . . . .	"	tr.	e	0,01

Indicheremo l'analisi precisa nei casi in cui essa presenti interesse.

Eseguiammo l'affinazione operando direttamente sui pani di ghisa, dopo averne accuratamente ripulita la superficie. I pezzi di ghisa erano immersi in una miscela, a parti eguali, di ossido delle battiture e di ossido ferrico staccato da tornitura di acciaio esposta a lungo alle intemperie. Gli ossidi polverizzati, mescolati intimamente e compressi con cura attorno ai pani di ghisa, erano contenuti in cassette di lamiera d'acciaio in forma di parallelepipedi, di cm.  $40 \times 30 \times 50$  di lato. Nelle esperienze che qui riferiamo, scaldammo le cassette nella camera inferiore di un forno a carbone a ritorno di fiamma, esistente a Cornegliano Ligure nelle officine Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C. Mentre nelle camere superiori di quel forno (adoperate per la ricottura delle lamiere di ottone) la temperatura non supera i  $700^{\circ}$ , nella camera inferiore essa raggiunge normalmente i  $1000^{\circ}$ .

Ci proponemmo, prima di tutto, di determinare in qual modo varii la concentrazione del carbonio nelle ghise affinate, a mano a mano che si procede verso l'interno della massa metallica. A tal fine tagliammo, secondo due piani paralleli, normali all'asse dei piani di ghisa affinata, dei pezzi dei pani stessi, dello spessore di circa 12 mm. Avendo avuto cura di scegliere dei pani aventi una faccia ben piana, ottenemmo in tal modo delle « formelle » piatte con orlo rettilineo, così che ne fu facile piallare quest'orlo in modo da asportarne strati successivi dello spessore voluto. Nel materiale dei vari strati, così ottenuto, determinammo il carbonio totale per pesata, col metodo di Särnström.

Da un primo pane, affinato nel modo sopra descritto durante 24 ore, asportammo un primo strato di circa mezzo millimetro, e poi quattro

strati successivi dello spessore di *un* millimetro, nei quali trovammo le seguenti quantità di carbonio:

1° strato (esterno) . . . . .	C	0,77 %
2° " . . . . .	"	1,15
3° " . . . . .	"	1,82
4° " . . . . .	"	1,98
<i>nel centro del pane</i> . . . . .		" 2,45 %

Da un secondo pane, affinato nello stesso modo durante 72 ore, asportammo (dopo un primo strato di mezzo millimetro) *nove* strati successivi, dello spessore di *un* millimetro: eccettuato il settimo che tagliammo dello spessore di  $\frac{3}{4}$  di millimetro. La seguente tabella contiene i risultati di otto determinazioni di carbonio totale per questo secondo caso:

1° strato (esterno) (spesso 1 mm.) . . .	C %	0,23 %
2° " " 1 " . . .	"	0,46
3° " " 1 " . . .	"	0,84
4° " " 1 " . . .	"	0,95
5° " " 1 " . . .	"	1,36
6° " " 1 " . . .	"	1,50
7° " " 0,75 " . . .	"	1,65
8° " " 1 " . . .	"	—
9° " " 1 " . . .	"	2,06
<i>nel centro del pane</i> . . . . .		" 2,42 %

I dati delle due tabelle precedenti sono rappresentati graficamente dalle curve della fig. 1, nelle quali i numeri corrispondenti alle ascisse rappresentano, in millimetri, la *profondità* degli strati analizzati, mentre le ordinate sono proporzionali alle corrispondenti concentrazioni del carbonio <sup>(1)</sup>. Come già facemmo altra volta <sup>(2)</sup>, consideriamo il valore trovato per la concentrazione del carbonio in ciascuno degli strati analizzati, come valore medio della concentrazione stessa nello strato: riferiamo quindi tal valore alla profondità corrispondente alla superficie mediana dello strato stesso. È evidentemente questo il mezzo per ottenere i risultati più prossimi al vero, poichè (come risulta anche in modo evidente dall'esame di tutti i fotogrammi qui

(<sup>1</sup>) Le deformazioni di queste curve potrebbero far nascere dei dubbj sull'esattezza delle determinazioni di carbonio. Ma gli errori di analisi sono da escludersi, poichè molte delle determinazioni, ripetute più volte, diedero sempre gli stessi risultati.

Del resto vedremo più avanti che l'esame microscopico conferma completamente i nostri risultati analitici.

Infine, un analogo andamento delle curve di concentrazione del carbonio si ritrova negli acciai cementati. (V. più avanti).

(<sup>2</sup>) Gazz. Chim. It., XXXVIII, II, pag. 328.



uniti), la variazione di concentrazione del carbonio nei vari strati è — in generale — graduale ed uniforme.

La curva A — corrispondente alla ghisa affinata durante 24 ore — deve cominciare nel punto O, poichè l'esame microscopico dimostra che, in questo caso, la perlite si estende — sebbene in piccolissima quantità — fino all'estremo orlo della sezione del pane, e che, perciò, anche l'ultimo strato superficiale contiene piccole quantità di carbonio.

La curva B (ghisa affinata durante 72 ore) deve invece cominciare soltanto in P, all'ascissa corrispondente a circa 0,3 mm. di profondità. Infatti

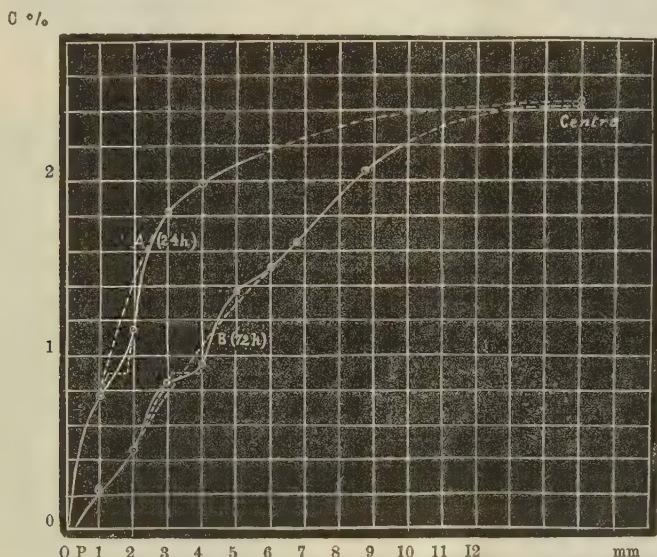


FIG. 1.

l'esame microscopico della sezione di un pane di questa ghisa (fotogr. 1, tav. I, ingrand. 80 diam.) mostra chiaramente la presenza di uno strato esterno dello spessore di circa 0,3 mm., costituito da ferrite pura; e, quindi, privo di carbonio.

Ciò posto, si nota subito il fatto che, per le concentrazioni prossime a 0,9% di carbonio — corrispondenti rispettivamente alle profondità di mm. 1,5 e 3,5 — le due curve A e B ascendono meno rapidamente che non per le concentrazioni precedenti o seguenti tale valore. In altre parole: la variazione della concentrazione del carbonio col variare della profondità, diminuisce pei valori di tale concentrazione prossimi immediatamente a quello corrispondente alla perlite.

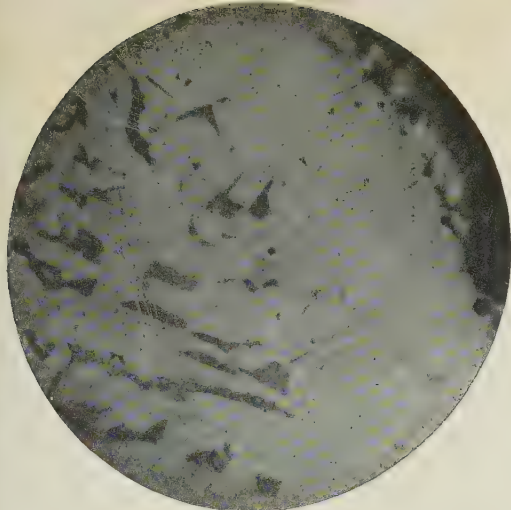
L'esame microscopico conferma e definisce meglio questo fatto, che — come fra breve vedremo — è del tutto generale.

Basta, infatti, esaminare il fotogramma 8 (tav. II, ingrand. 20 diam. attaccato colla soluzione amilica di acido nitrico al 4%) rappresentante la zona esterna di una ghisa affinata durante 48 ore. Si vede ben chiaramente come alla zona esterna di acciaio ipoeutectico — nella quale la concentrazione del carbonio cresce gradualmente col crescere della profondità — segua una zona di perlite pura. In questa zona, dello spessore di circa 1,5 mm., la concentrazione del carbonio deve dunque essere costante e uguale a 0,9%. Alla zona di perlite segue poi la zona contenente — accanto alla perlite stessa — quantità di cementite (e, quindi, di carbonio) crescenti col crescere della profondità. Orbene, mentre il prof. Wüst <sup>(1)</sup> — avendo notata la presenza di questa zona perlitica in un solo caso — considera il fenomeno come accidentale, noi crediamo di poter affermare che la presenza della zona eutectica sia un fenomeno del tutto generale che si presenta ogni qualvolta una lega di ferro e carbonio — nella quale la concentrazione del carbonio varia nei diversi punti di uno stesso pezzo, da valori inferiori al 0,9% a valori superiori a questo — sia lasciata raffreddare lentamente fino al di sotto di 700° C. Così, ad esempio, il fenomeno si presenta anche costantemente negli acciai cementati.

Crediamo, poi, che del fenomeno si possa dare una spiegazione assai semplice — della quale fra breve parleremo — senza ricorrere all'ipotesi, tutt'altro che soddisfacente, proposta dal prof. Wüst. Il Wüst studia, fra le altre cose, le variazioni di composizione della miscela di ossido di carbonio e anidride carbonica che si forma per azione dell'ossigeno dell'ossido ferrico (agente affinatore) sul carbonio della ghisa da affinarsi, quando ossido e ghisa vengono riscaldati l'uno accanto all'altra ad alta temperatura (800°-1000°) nello stesso spazio chiuso, privato di aria. In generale egli osserva che, col procedere dell'affinazione, la proporzione dell'anidride carbonica diminuisce costantemente: ciò che del resto è ben naturale, poichè l'affinazione è dovuta in questo caso appunto all'azione ossidante dell'anidride carbonica sul carbonio della ghisa. Ma avendo osservato, in un'esperienza, della durata complessiva di 110 ore, che ad un certo punto la proporzione dell'anidride carbonica, invece di abbassarsi continuamente, si era elevata per alcune ore, per tornare ad abbassarsi poi regolarmente, egli ne conchiude senz'altro che a questo punto il processo dell'affinazione deve essersi invertito, diventando una vera cementazione: l'ossido di carbonio deve aver agito da carburante (secondo la nota reazione) sul ferro decarburato durante la fase precedente. A conferma di questa ipotesi, il prof. Wüst riproduce la fotografia della sezione di uno dei cilindretti di ghisa affinata in questa esperienza, e nella quale appare evidente un anello perlitico scuro compreso fra un orlo esterno formato di ferrite e perlite, e la zona interna contenente carbonio di ricottura.

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

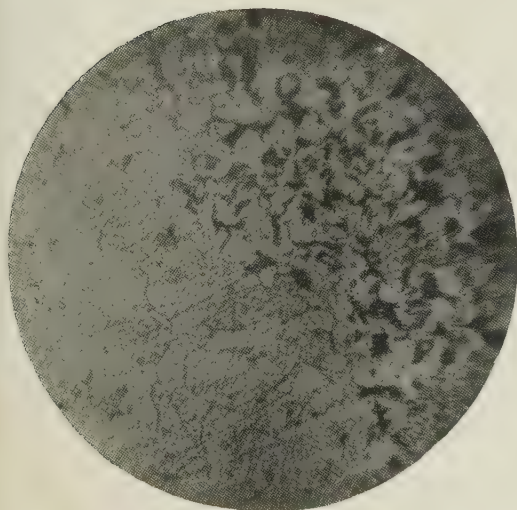




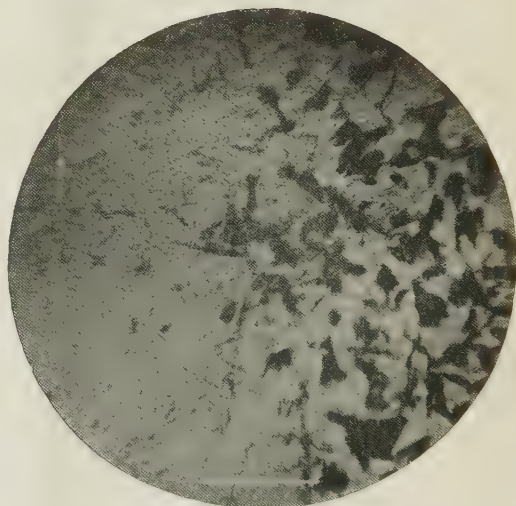
1



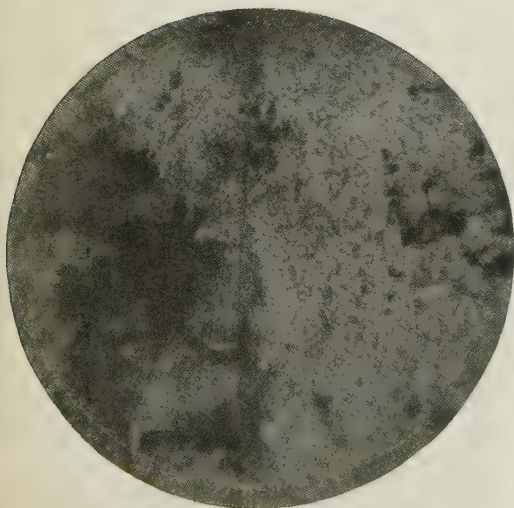
2



3



4



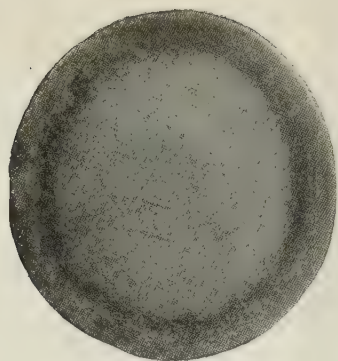
5



6



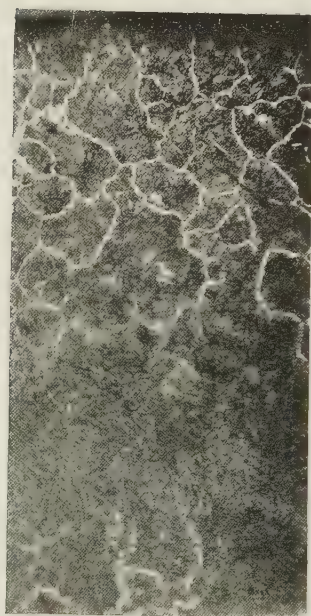




7



8



9





e ferrite: anello che egli ammette essere più carburato che non le due zone contigue, e che sarebbe dovuto appunto alla temporanea azione cementante dell'ossido carbonio, per « inversione » del processo di affinazione.

Non insistiamo sulla evidente improbabilità dell'inversione di un processo che si compie necessariamente per la *graduale* modificazione delle condizioni di equilibrio fra l'ossido di ferro, la miscela gassosa ed il carbonio della ghisa. Infatti, tale modificazione è dovuta alla diffusione dei due gas nella ghisa, e alla migrazione, nella ghisa stessa, della porzione del carbonio che vi è contenuta allo stato di soluzione: nè i due fenomeni — che si compiono solo per differenza di concentrazione — sono suscettibili di inversione, non potendo procedere se non dai punti di maggior concentrazione a quelli di concentrazione minore: e, cioè, dall'interno all'esterno per carbonio disciolto, e dall'esterno all'interno pei gas. Non ci pare quindi attendibile l'ipotesi del Wüst che « la proporzione dell'ossido di carbonio si sia tanto elevata nella « miscela gassosa, che questa non possa più agire come ossidante sulla ghisa, « nè mantenersi neutra rispetto ad essa, ma debba esercitarvi un'azione carburante, dovuta al carbonio che si libera per la decomposizione dell'ossido « di carbonio, secondo l'equazione . . . ecc. ».

Come si potrebbe esser giunti ad una vera soprassaturazione, corrispondente ad un equilibrio metastabile, per mezzo di una serie di stati di equilibrio stabile, completo, quali sono quelli che si verificano nel sistema gassoso considerato? Inoltre, poi, ci pare che questa carburazione — qualora avesse potuto aver luogo — avrebbe dovuto verificarsi all'estremo orlo della sezione della ghisa, e non ad una certa profondità, come mostra la fotografia riprodotta dal prof. Wüst, secondo l'interpretazione da lui datane.

Avremo fra breve occasione di esporre un modo di interpretare questi fenomeni, che a nostro parere deve sostituirsi all'ipotesi del Wüst.

Alcuni fotogrammi della Tav. I e II si riferiscono alla seconda parte della presente Nota, parte che verrà pubblicata nel prossimo fascicolo dei Rendiconti.

Chimica — *Sulle variazioni della struttura dei bronzi monetari durante la lavorazione* <sup>(1)</sup>. Nota di F. GIOLITTI e E. PANNAIN, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il processo di lavorazione dei bronzi monetari presenta uno dei casi più completi di una lega sottoposta sistematicamente a successive azioni meccaniche e termiche. A noi parve quindi interessante eseguire lo studio della variazione della struttura per effetto delle laminazioni a freddo, alternate con ricotture, e della compressione dovuta alla laminazione.

Nella Zecca di Roma la massa fusa viene colata in lingottiere di ghisa, riscaldate a circa 100°, ottenendosi delle verghe a sezione rettangolare della lunghezza di circa 40 cm. e dello spessore di 7-8 mm., la cui larghezza varia da cm. 3,5 a cm. 5,5, a seconda del diametro della moneta che si vuol fabbricare. Le verghe così ottenute vengono ricotte al rosso scuro o al rosso ciliegia in un forno a suola girevole, quindi raffreddate rapidamente per immersione in acqua corrente, e sottoposte ad una prima serie di laminazioni, facendole passare 8-10 volte attraverso i cilindri del laminatoio e portandole in tal modo ad uno spessore di mm. 2,5 a 3.

A questa serie di laminazioni si fa seguire una ricottura al rosso incipiente, e poi una successiva laminazione, passandole altre 5-6 volte attraverso i cilindri, e riducendole allo spessore di circa 1 mm.; quindi una nuova ricottura al rosso incipiente e una nuova laminazione, passandole altre due o tre volte attraverso i cilindri, fino a raggiungere lo spessore di 0,6-0,7 mm.

Dopo ogni ricottura, le lastre vengono raffreddate in acqua corrente.

Lo spessore di circa 0,7 mm. corrisponde alla moneta di due centesimi; per le monete di cinque e dieci centesimi, che corrispondono presso a poco allo spessore di mm. 1 e 1,5, il numero delle laminazioni e ricotture è quindi minore.

Dalle lastre ridotte allo spessore necessario, in dipendenza del peso della moneta, si staccano i dischi del diametro voluto; questi vengono « orlettati » mediante compressione nel verso del loro diametro, quindi ricotti e raffreddati lentamente e poi « bianchiti », tenendoli a bagno in acido solforico diluito (circa 2° Bè), per sciogliere lo strato superficiale di ossido, e poscia in acqua, in cui è sospeso del cremore di tartaro finemente polverizzato, contenuto in un tamburo cilindrico, disposto con l'asse orizzontale intorno al quale ruota lentamente.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma e nel Laboratorio Chimico della R. Zecca di Roma.

I tondelli bianchiti vengono asciugati con segatura di legno, e infine sottoposti alla coniazione.

I campioni che hanno formato oggetto del nostro studio appartengono ad una medesima fusione di bronzo, proveniente da residui di precedenti lavorazioni, e corrispondono al pezzo da due centesimi.

Le analisi, eseguite determinando il rame elettroliticamente e lo stagno come ossido, hanno dato i seguenti risultati:

	Stagno %	Rame %	Impurezze %
1)	3,85	95,76	0,39
2)	3,78	95,83	0,39
3)	3,83	95,80	0,37
Media	3,82	95,80	0,38 <sup>(1)</sup> .

I campioni, per l'esame metallografico, furono dapprima lavorati alla lima, poi levigati alle carte di smeriglio, allo smeriglio 100 minuti e all'ossido di cromo. La superficie levigata fu attaccata ripetute volte a caldo con acido nitrico al 0,24 %, facendo seguire ciascun attacco da una leggera levigazione con l'ossido di cromo.

Le fotografie furono fatte alla lampada Nernst, con posa da 5 a 6 secondi, mediante l'apparecchio del Martens costruito dalla ditta Zeiss.

Il fotogramma n. 1, tav. I (ingrandimento 50 diam.), corrisponde al lingotto raffreddato nella lingottiera di ghisa, e non sottoposto ad alcun trattamento; e al medesimo corrisponde il fotogramma n. 2, tav. I, eseguito con maggiore ingrandimento (200 diam.) — ingrandimento che abbiamo conservato per tutti i successivi.

Come appare da questi due fotogrammi il bronzo, raffreddato in quelle condizioni, è costituito da lobi di soluzione solida  $\alpha$  di concentrazione eterogenea, tra i quali sono sparsi cristalli della soluzione solida  $\beta$ .

Il bronzo monetario è circa al 4 % di stagno, quindi dovrebbe essere costituito unicamente di cristalli misti  $\alpha$ , conformemente al diagramma di equilibrio delle leghe di rame e stagno, e la sua struttura dovrebbe corrispondere a quella rappresentata dal fotogramma n. 2 del lavoro di Giolitti e Tavanti (Gazz. Chim. Ital., XXXVIII, vol. II, pag. 209). Essa invece si avvicina più a quella di una lega contenente oltre l'8 % di stagno, rappresentata dal fotogramma n. 3 dei predetti AA. Entrambi questi fotogrammi sono riprodotti nella nostra tav. I, ai nn. 3 e 4.

La presenza della soluzione solida  $\beta$  trova la sua spiegazione nella velocità con la quale si è raffreddata la lega. Tale velocità non è stata sufficientemente lenta da permettere che i primi cristalli  $\alpha$  ricchi in rame aves-

(<sup>1</sup>) Il piombo vi è contenuto per circa 0,2 %.



sero potuto reagire col liquido, a mano a mano meno ricco, che si trova in equilibrio coi cristalli separatasi successivamente a temperatura più bassa, per dare cristalli misti omogenei; nè tanto rapida da impedire che a 790° si compia la reazione fra gli orli ricchi in stagno dei cristalli misti, col liquido residuo, per formare i cristalli misti  $\beta$ .

Per una media velocità di raffreddamento — corrispondente a quella della lega fusa e raffreddata in lingottiere di ferro, riscaldate a 100° circa — i primi cristalli  $\alpha$ , poveri in stagno, non hanno tempo di reagire col liquido, in equilibrio con quelli meno poveri che si separano successivamente per ulteriore abbassamento di temperatura, per modo che la fase liquida diventa sempre più ricca in stagno, fino a raggiungere una percentuale superiore al limite dei cristalli  $\alpha$  saturi, e da essa si separano cristalli  $\beta$ .

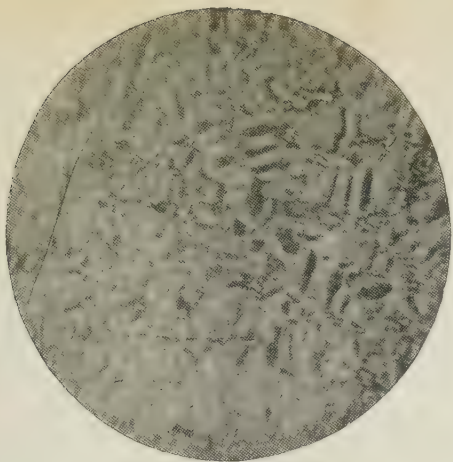
Il fotogramma n. 5, tav. I, corrisponde alla precedente lega, ricotta durante mezz'ora a circa 800° e temprata da questa temperatura nell'acqua fredda. I lobi di cristalli  $\alpha$  eterogenei si sono trasformati in cristalli omogenei a struttura lamellare, tra i quali si veggono sempre i cristalli misti  $\beta$ .

Il fotogramma n. 6, tav. I, corrisponde alla lega sottoposta alla prima serie di laminazioni a freddo, e mostra come, per effetto di questa azione meccanica, tanto i cristalli  $\alpha$  quanto i cristalli  $\beta$  si sono deformati, allungandosi nel senso della laminazione.

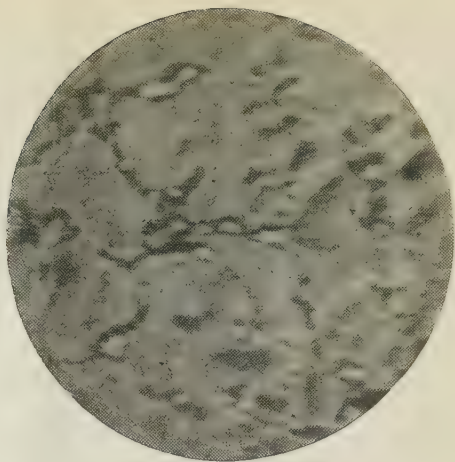
L'azione della ricottura e tempra, sul bronzo già sottoposto alla prima laminazione, fa apparire nella sezione della lega cristalli  $\alpha$  a contorni rettilinei, come nel fotogramma n. 7, tav. II, tra i quali compaiono ancora i cristalli  $\beta$ ; la successiva laminazione li deforma allungandoli considerevolmente (fotogramma n. 8, tav. II), e la successiva ricottura e tempra ripristina la precedente struttura cristallina (fotogramma n. 9, tav. II), che viene di poco deformata nell'ultima laminazione, cosicchè nel fotogramma n. 10, tav. II, che corrisponde appunto alla lega a laminazione compiuta, si distinguono nettamente, sebbene un poco deformati i cristalli a contorni rettilinei, ai quali la successiva ricottura restituisce la forma regolare (fotogramma n. 11, tav. II) mentre infine la compressione, dovuta alla coniazione, li spezza, rendendo la struttura finemente cristallina (fotogramma n. 12, tav. II).

Vogliamo far notare che i cristalli  $\beta$ , formatisi nella solidificazione della lega, si conservano anche dopo tutti i trattamenti meccanici e le ricotture a cui è stato sottoposto il lingotto. Ciò che dimostra come gli effetti delle condizioni nelle quali è stata eseguita la colata si facciano sentire durante tutti i successivi trattamenti e come da tali condizioni dipenda in gran parte il buon andamento della lavorazione.

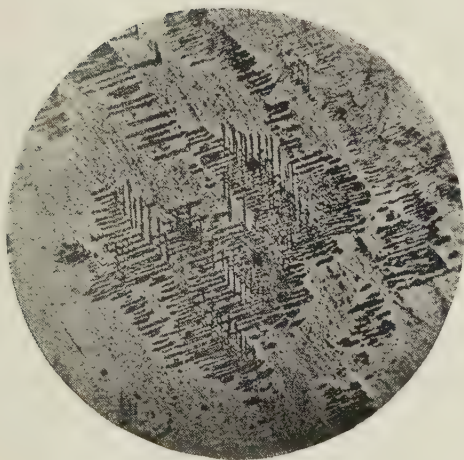
Ci proponiamo perciò di studiare con precisione le variazioni di struttura dei bronzi, dovute alle diverse velocità con le quali essi si sono solidificati; soprattutto perchè appunto a tali variazioni pare siano dovuti vari casi di fragilità, che abbiamo avuto occasione di osservare in bronzi di varia composizione.



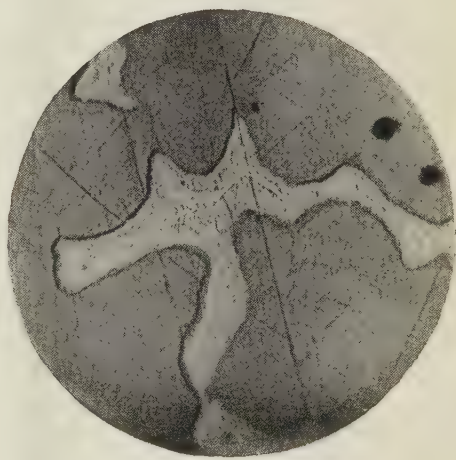
1



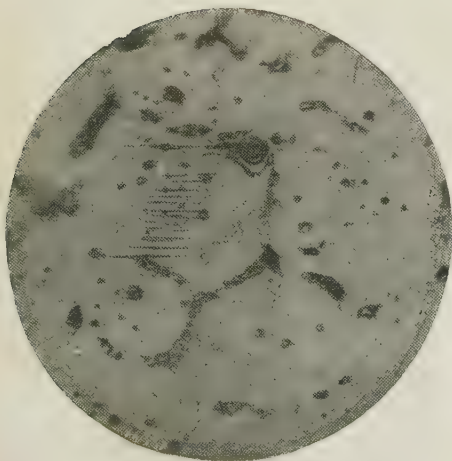
2



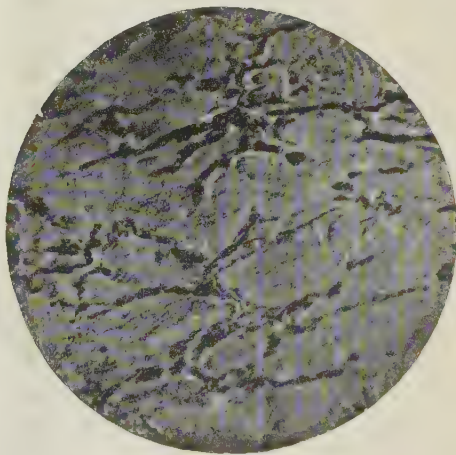
3



4



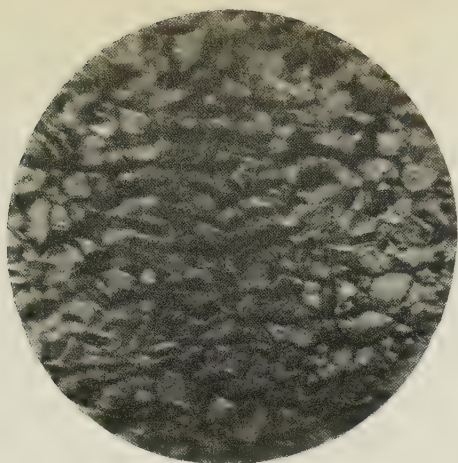
5



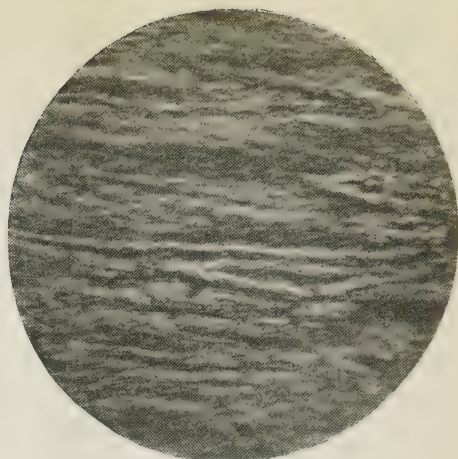
6



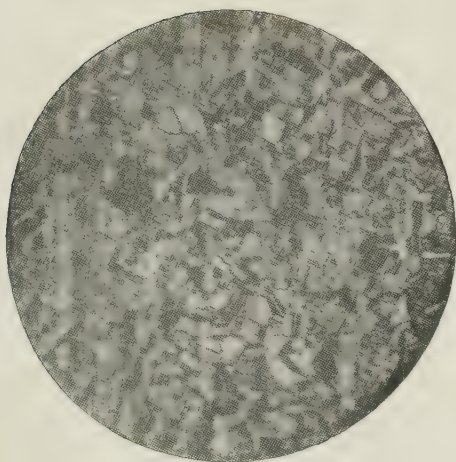




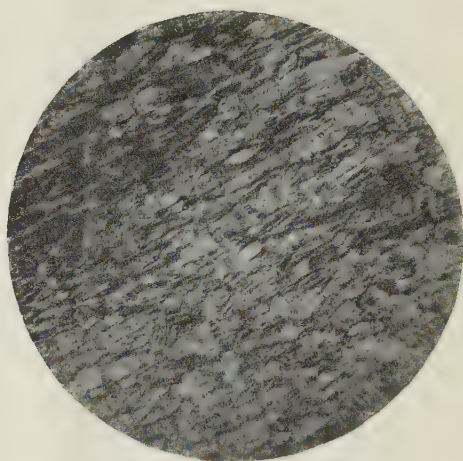
7



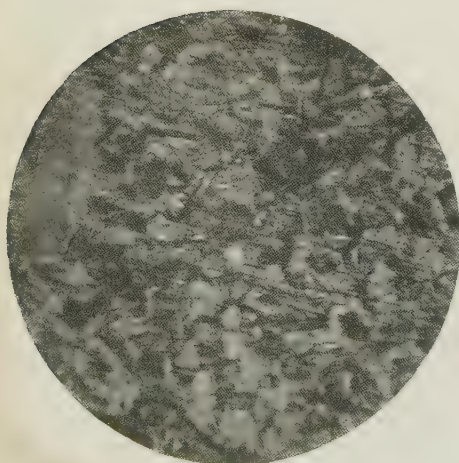
8



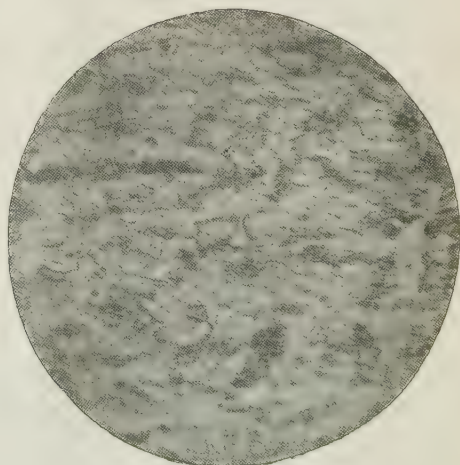
9



10



11



12



**Mineralogia.** — *Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna).* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio L. STRÜVER.

**Mineralogia.** — *Studi intorno a minerali sardi: Mimetite del giacimento cuprifero Bena (d) e Padru (Ozieri).* Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

#### PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della morte del Socio straniero ALBERTO GAUDRY, mancato ai vivi il 27 novembre 1908; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Geologia e Paleontologia, sino dal 23 agosto 1897.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci stranieri ALBRECHT, HELMERT, Sir GEORGE DARWIN; fa inoltre particolare menzione dell'opera: *Il Ruwenzori* dono di S. A. R. il Principe LUIGI AMEDEO DI SAVOIA, Socio dell'Accademia. Segnala poi le pubblicazioni seguenti: *Illustrazione del 3° volume dell'Erbario di Ulisse Aldrovandi* del prof. DE TONI, *Annuario meteorologico della Finlandia*, vol. 1°, 1901; *Risultati delle campagne scientifiche del Principe di Monaco*, fasc. 33; *Risultati scientifici del viaggio della Belgica*, 1897-98-99.

Il Socio DE STEFANI fa omaggio delle sue pubblicazioni: *Géotectonique des deux versants de l'Adriatique.* — *Die Phlegräischen Felder bei Neapel.*

#### CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA comunica che è stato eretto in Ente morale il « Premio Stanislao Cannizzaro » dovuto alla liberalità del Socio dott. LUDWIG MOND; aggiunge di esser lieto di partecipare ai Colleghi che lo stesso Socio



MOND, su proposta del Ministro degli Affari Esteri e in seguito all'iniziativa del Ministro della Pubblica Istruzione, venne insignito del Gran Cordone della Corona d'Italia. Questo annuncio è accolto dall'unanime applauso dell'assemblea.

Il PRESIDENTE informa poi la Classe che tra l'Accademia, l'Istituto Lombardo e il Ministero della Pubblica Istruzione, sono stati presi gli accordi definitivi perchè fra poco s'inizi la pubblicazione delle *Opere di Alessandro Volta*.

Finalmente lo stesso PRESIDENTE dà comunicazione di un'invito pervenuto all'Accademia dalla Società geologica di Glasgow, per prender parte alle feste giubilari della Società stessa, che avranno luogo nel gennaio del venturo anno.

Il Segretario MILLOSEVICH dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Società zoologica di Amsterdam; l'Accademia delle scienze di New York; la Società Reale di Londra; la Società Reale di Vittoria; la Società geologica di Manchester; la Società di scienze naturali di Buffalo; la Società zoologica di Tokyo; l'Osservatorio del Collegio Harvard, di Cambridge Mass.

---

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

*presentate nella seduta del 6 dicembre 1908.*

- ALBRECHT TH. — Formeln und Hilfstafeln für geographische Ortsbestimmungen. Vierte Auflage. Leipzig, 1908. 8°.
- BOLDI M. A. — Il piano regolatore di Roma nella relazione Sanjust. Lettera aperta ai Romani. Roma, 1908. 8°.
- BOLDI M. A. — Sistema pratico per la migliore distribuzione dell'Acqua Marcia, nell'interno dei fabbricati a più inquilini, in Roma. Roma, 1908. 8°.
- BOUVIER E. L. — Crustacés décapodes (Pénéidés) provenant des campagnes de l'Hirondelle et de la Princesse Alice (1886-1907). (Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert I<sup>er</sup>, fasc. XXXIII). Monaco, 1908. 4°.
- DARWIN G. H. — Scientific Papers. Vol. II. Tidal friction and Cosmogony. Cambridge, 1908. 8°.
- DE STEFANI C. -- Die Phlegräischen Felder bei Neapel. Gotha, 1907. 8°.
- DE TONI G. B. — Illustrazione del terzo volume dell'Erbario di Ulisse Aldrovandi. Genova, 1908. 8°.
- DE TONI G. B. — Matteo Lanzi. (Dal « Malpighia », vol. XXI). Genova, 1907. 8°.
- FORTI A. e TROTTER A. — Materiali per una monografia limnologica dei laghi craterici del M. Vulture. (Dal suppl. al vol. VII degli Annali di Botanica). Roma, 1908. 8°.
- HELMERT F. R. — Unvollkommenheiten im Gleichgewichtszustande der Erdkruste. (Sitzungsb. der k. preuss. Akad. der Wissensch. XLIV, 1908). Berlin, 1908. 8°.
- MAYRHOFER B. — Ueber die Aufgaben der zahnärztlichen Institute und die Notwendigkeit ihres Ausbaues zu Kliniken. (Separatabd. aus der Wiener klin. Wochenschrift, 1907, n. 47). Wien, 1907. 8°.
- SAVOIA, L. AMEDEO DI — Il Ruvenzori. Viaggio di esplorazione e prime ascensioni delle più alte vette nella catena nevosa situata fra i grandi laghi equatoriali dell'Africa centrale. Relazione del dott. Filippo De Filippi, illustrata da V. Sella. Milano, 1908.
- VELICS A. (v.) — Onomatopöie und Algebra. Budapest, 1909. 8°.

E. M.

---

